

Thermodynamik amphiphiler Membranen unter Verwendung molekularer Modelle

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Martin Hoffmann

geboren am 19.12.1961 in Gronau in Westfalen

Gutachter

1. Prof. Gerhard Kluge (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Prof. Gregor Cevc (IDEA AG, München)
3. Prof. Gerhard Gompper (Forschungszentrum Jülich GmbH)

Tag des Rigorosums: 30.07.2002

Tag der öffentlichen Verteidigung: 07.11.2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Modellierungskonzepte	5
2.1	Die freie Energie von Membranen	5
2.2	Die elastischen Moduln	8
2.3	Das Parallellflächenmodell	15
2.4	Bischichten	19
3	Kontinuumsmechanische Beschreibungsweise	25
3.1	Die Entwicklungskoeffizienten der freien Energie	25
3.2	Die generalisierte Laplace-Gleichung	29
4	Beispiele	31
4.1	Das molekulare Modell	31
4.2	Die Biegemoduln	34
4.3	Entwicklung um einen gekrümmten Zustand bei Mikroemulsionen	40
4.4	HII-Phasen bei osmotischer Druckdifferenz und erhöhtem Umgebungsdruck	42
4.5	Ellipsoidale Moden bei Mikroemulsionen	47
4.6	Bischicht-Ellipsoide	51
5	Mean-Field Kettenstatistik	57
5.1	Modelle für die freie Energie der Kohlenwasserstoffketten	57
5.2	Modellvergleich für die Kettenenergie	60
5.3	Der Kopplungsanteil bei Bischichten	62
6	Elektrostatik	65
6.1	Lösungen mit einwertigen Salzionen	65
6.1.1	Die elektrostatische freie Energie	65
6.1.2	Die chemische freie Energie	68
6.1.3	Die Entwicklungskoeffizienten der elektrochemischen freien Energie . . .	70
6.1.4	Bischichten	71
6.2	Lösungen mit mehrwertigen Salzionen	71

7	Elastische Eigenschaften geladener Membranen	73
7.1	Einwertige Salzlösungen	73
7.1.1	Monoschichten	74
7.1.2	Bischichten	78
7.2	Lösungen mit ein- und zweiwertigen Salzionen	81
7.3	Diskussion	85
8	Zusammenfassung	90
8.1	Kapitel 1 - Modellierungskonzepte	90
8.2	Kapitel 2 - Kontinuumsmechanische Beschreibungsweise	90
8.3	Kapitel 3 - Beispiele	90
8.4	Kapitel 4 - Mean-Field Kettenstatistik	91
8.5	Kapitel 5 - Elektrostatik	92
8.6	Kapitel 6 - Elastische Eigenschaften geladener Membranen	92
8.7	Appendix	93
A	Die Entwicklungskoeffizienten	101
A.1	Die Entwicklungskoeffizienten von ρ	101
A.2	Die Transformation der Entwicklungskoeffizienten von f	102
A.3	Die Transformation der Entwicklungskoeffizienten von ρ	103
B	Die generalisierte Laplace-Gleichung	104
C	Die freie Energie inkompressibler Fluide	106
D	Transformation und Inkompressibilität	106
E	Grundlagen der Elektrostatik	107
E.1	Die Poisson-Boltzmann-Gleichung und die elektrostatische freie Energie für Ionen mit beliebiger Valenz	107
E.2	Die chemische freie Energie	111
E.3	Die Entwicklungskoeffizienten der elektrostatischen freien Energie für einwertige Salzlösungen	112

Errata

(vom Promovenden bis zur Abgabe der Pflichtexemplare gefundene Fehler und Ergänzungen)

- S. 1 In Abbildung 1 ist in der linken Kohlenwasserstoffkette des DMPC-Moleküls die CH_2 -Gruppe direkt am Glycerol-Rückgrat (schwarz) durch ein Sauerstoffatom (weiß) zu ersetzen. Die Phosphat-Gruppe (Mitte) ist durch eine CH_2 -Gruppe statt durch ein Sauerstoffatom mit der Cholin-Gruppe (oben) zu verbinden.
- S. 6 Im letzten Absatz ist zu ergänzen, dass Flüssigkeiten unter Normalbedingungen nur näherungsweise inkompressibel sind.
- S. 89 In der Definitionsgleichung von μ_l muss es im Nenner N_l (statt N_i) heißen.
- S. 14 Die Biegeenergie wurde in den 70er Jahren durch drei unabhängige Publikationen von Canham (J. theoret. Biol., 26:61-81,1970), Helfrich [76] und Evans (Biophys. J., 14:923-931, 1974) eingeführt.
- S. 15 In Abbildung 4 sind die Bezeichnungen für die molekulare Fläche $a(x, a, \mathbf{c})$ und die Krümmungen $\mathbf{c}(x, \mathbf{c})$ am Ort x zu ergänzen. Entsprechendes gilt für die Fläche a und die Krümmungen \mathbf{c} am Ort \bar{x} .
- S. 34 In der dritten Zeile der Gleichungen (86) muss es $k_{d\gamma}$ und $k_{v_d\gamma}$ (statt k_γ) heißen.
- S. 37 In Abbildung 10 gilt $v_d = 2.5 \text{ \AA} \ 35 \text{ \AA}^2$.
- S. 38 Nach Gleichung (84) liegt der Wert von ϱ , für den der kritische u -Wert minimal ist, bei $\varrho = 1.5$. Damit nimmt bei Gültigkeit von Gleichung (84) der kritische u -Wert mit steigendem $\varrho > 1.5$ wieder zu. Die Aussage, dass der minimale u -Wert für $\varrho > 1.6$ abnimmt, gilt daher nur in einem begrenzten Bereich und nur deshalb, weil (84) nicht exakt gilt.
- S. 39 May und BenShaul [121] berücksichtigen implizit ein nicht-ideales Mischungsverhalten der Ketten. Sie kommen jedoch zu dem Schluss, dass ein weiterer nicht-idealer Mischungsterm notwendig ist.
- S. 53 In Abbildung 21 ist die x -Achse mit \tilde{c}_1 (statt mit $\Delta\tilde{c}$) zu bezeichnen.
- S. 58 Die Zustandssumme ist durch die Summe der in Gleichung (108) auftretenden Exponentialterme gegeben, d.h. es gilt $Z = \sum_\zeta Z P(\zeta)$ (statt $Z = \sum_\zeta P(\zeta) = 1$).
- S. 90 In der Zusammenfassung sind die Kapitel mit 2-7 (statt mit 1-6) zu nummerieren.
- S. 102 Es gilt $d_{\bar{x}} = \bar{x} - \bar{x}'$ (statt $d_{\bar{x}} = \bar{x}' - \bar{x}$).

1 Einleitung

Amphiphile Membranen sind als Zell- und Organellmembranen in biologischen Systemen und in Form von Seifenfilmen und Emulsionen im täglichen Leben allgegenwärtig. Die treibende Kraft dieser molekularen Organisationsform ist der hydrophobe Effekt [164, 86]. Dessen Wirkungsweise beruht darauf, dass die Wasserstoffbrückennetzwerke in Wasser durch die Anwesenheit apolarer Moleküle oder Molekülgruppen in eine stärker geordnete und damit entropisch ungünstigere Struktur gezwungen werden. Die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten amphiphiler Moleküle sind demnach in Wasser schlecht löslich und tendieren dazu, sich mit anderen Kohlenwasserstoffketten zusammenzulagern. Die hydrophilen Kopfgruppen verhindern dabei eine vollständige Phasentrennung in zwei Volumenbereiche, da sie sich gut in das Wasserstoffbrückennetzwerk einfügen. Als Resultat organisieren sich amphiphile Moleküle zu einer Vielzahl von Strukturen, die in ihrer Form von der Anzahl und dem Aufbau der Moleküle, der verfügbaren Menge an Wasser und Öl, der Temperatur, der Ladung, dem pH -Wert, der Salzkonzentration und einer Reihe weiterer Einflussfaktoren abhängen [19, 165]. Die am häufigsten anzutreffenden Aggregatstrukturen sind Bishichten in Form von Vesikeln und Stapeln, Mikroemulsionen, hexagonale und invers hexagonale Phasen sowie kubische und Schwammphasen [112]. Der Einfluss der Molekülform auf das strukturelle Phasenverhalten kann durch den von Israelachvili [86] eingeführten Packungsparameter qualitativ erfasst werden. Zum Beispiel organisieren sich viele biologisch relevante zweikettige Lipide wegen ihrer geringen Neigung, Keilformen auszubilden, bevorzugt in Bishichten. Ein Schritt hin zu quantitativen Aussagen kann durch die Verwendung von molekularen Modellen gemacht werden. Phänomenologische Modelle vereinfachen dabei die komplexe Molekülstruktur und repräsentieren die Moleküle nur durch die strukturell wichtigsten Motive (Abbildung 1).

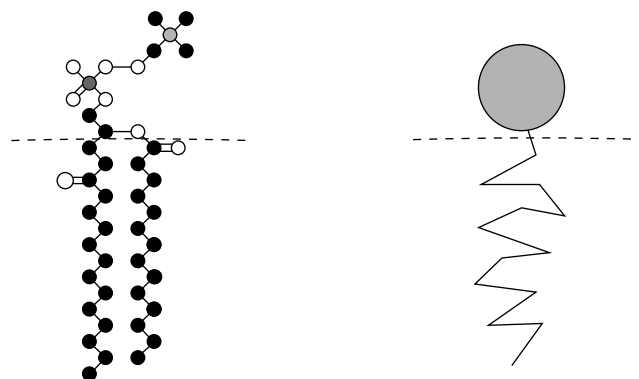


Abb. 1: Links: Schematische Darstellung der chemischen Struktur von Dimyristoylphosphatidylcholin (DMPC). Rechts: Modellhafte Vereinfachung als ein aus hydrophiler Kopfgruppe (oben), Öl-Wasser-Grenzfläche (gestrichelte Linie) und hydrophobem Kettenbereich (unten) bestehendes Molekül.

Sinn der experimentellen und theoretischen Forschung ist es, das Verhalten amphiphiler Systeme qualitativ und quantitativ zu verstehen und den Einsatz geeigneter Membransysteme oder mit Membranen spezifisch wechselwirkender Moleküle in medizinischen und technischen Anwendungen vorzubereiten. Um sich diesem Ziel schrittweise zu nähern, werden häufig so genannte *Modellmembranen* untersucht, die, im Gegensatz zu den komplex aufgebauten *biologischen Membranen*, nur aus einigen wenigen Molekülarten zusammengesetzt sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die theoretische Beschreibung amphiphiler Modellmembranen zu verbessern und darauf aufbauend bisher unverstandene Beobachtungen zu erklären und neue experimentell überprüfbare Hypothesen aufzustellen. Für die theoretische Modellierung spielt die von Helfrich [76] eingeführte *Biegeelastizität* von Membranen eine herausragende Rolle. Trotz des Erfolges dieses vor etwa 30 Jahren entwickelten Konzeptes fehlt in der Literatur bisher eine vollständige und streng thermodynamische Behandlung. Das hervorstechendste Problem ist dabei, dass im Allgemeinen eine Energie pro Fläche verwendet wird, ohne genau zu spezifizieren, wo diese Fläche gemessen wird und ob sie als konstant oder als mit der Membrankrümmung veränderlich angenommen wird. Unter denjenigen Arbeiten, die sich näher mit dieser Problematik beschäftigen, verwenden einige die Eigenschaften der molekularen Energie [97, 143, 119, 118, 145], andere die auf die Membranfläche bezogene Energiedichte [76, 78, 80, 81], um den Ort der so genannten *neutralen Fläche* zu bestimmen. An diesem Ort bleibt die molekulare Fläche beim Biegen der Membran in erster Ordnung der Krümmung konstant, während sich die Flächen oberhalb von ihr ausdehnen und unterhalb zusammenziehen. Ein weiteres Problem ist, dass die thermodynamischen Variablen und die ihnen zugeordneten konjugierten Größen nicht oder nur unvollständig angegeben werden. Hierbei sind insbesondere die Molekülanzahl und die zugehörigen chemischen Potenziale gemeint, die bisher nur in einigen wenigen Publikationen [136, 57, 13] berücksichtigt werden. Aus dem sehr heterogenen Bild, das sich beim Studium der gegenwärtigen Literatur ergibt, erwächst die dringende Notwendigkeit, die bisherigen Ansätze zu vereinheitlichen und so zu erweitern, dass die neu entwickelte Theorie dem in anderen Bereichen der Physik üblichen thermodynamischen Standard entspricht. Die Kapitel 2 und 3 dieser Arbeit beschäftigen sich daher mit der Bereitstellung der für die theoretische Beschreibung von einfachen ein- und zweikomponentigen amphiphilen Membranen erforderlichen thermodynamischen Grundlagen. Hierbei kristallisieren sich die Annahme einer *konstanten Oberflächenspannung* und die Annahme *konstanter chemischer Potenziale* als sinnvolle Randbedingungen beim Biegen einer Membran heraus. Bei Bilschichten wird die Kopplung zwischen den beiden sich gegenüberliegenden Monoschichten erstmals explizit in den Formalismus integriert. Die in Kapitel 3 konsequent durchgeführte Berücksichtigung des Umgebungsdrucks hat ermöglicht, neue Schlussfolgerungen aus der *generalisierten Laplace-Gleichung* zu

ziehen und Vermutungen über den Existenzbereich kubischer Phasen aufzustellen. Diese konnten in ersten Messungen [141] bestätigt werden.

Im Kapitel 4 wird anhand von experimentell motivierten Beispielen untersucht, unter welchen Umständen der Unterschied zwischen der Bedingung einer konstanten Oberflächenspannung und der Bedingung konstanter chemischer Potenziale für das elastische Verhalten amphiphiler Membranen relevant ist. Hierbei kommt ein molekulares Modell zum Einsatz, das dem im Labor beobachteten nichtidealen Mischungsverhalten amphiphiler Moleküle [61, 60] Rechnung trägt. Nichtideale Mischungen sind in Zusammenhang mit der Biegeelastizität amphiphiler Membranen bisher selten [146, 147, 57] und ohne eine gezielte Herausarbeitung dieses Aspektes berücksichtigt worden. Die vorliegende Arbeit zeigt anhand des verwendeten molekularen Modells, dass sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden untersuchten Randbedingungen vor allem für zweikomponentige Membranen mit einem nichtidealen Mischungsverhalten ergibt. Dieses Ergebnis ist deshalb von Bedeutung, weil sich biologische Membranen aus mehreren verschiedenen Molekülarten zusammensetzen [62, 75] und eine Zelle bereits durch kleine Änderungen der Membranzusammensetzung die elastischen Eigenschaften ihrer Zell- und Organellmembranen steuern könnte. Auch ultraflexible Liposomen zur Wirkstoffapplikation erhalten ihre besonderen Eigenschaften erst durch eine geeignete Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Molekülspezies [25, 20, 21, 22]. In Kapitel 4 wird weiterhin für invers hexagonale Phasen erstmals eine Instabilität bei negativen osmotischen Druckdifferenzen postuliert und die Hypothese einer druckbedingten Steigerung der Kopfgruppenhydratisierung durch einen Vergleich zwischen Modellrechnungen und experimentellen Ergebnissen untermauert. Zur Beschreibung geschlossener Bilschicht-Vesikel wird in der Literatur das so genannte ADE-Modell [124, 127, 156, 88, 47, 154] verwendet. Da dieses Modell einige Vereinfachungen beinhaltet, ist es sinnvoll, Ergebnisse des ADE-Modells mit Rechnungen auf molekularem Niveau zu vergleichen. Bei dem in Kapitel 4 für Rotationsellipsoide durchgeführten Vergleich ergibt sich dabei eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen beiden Ansätzen.

Für die Berechnung der Kettenenergie amphiphiler Moleküle steht ein gut entwickeltes statistisches Verfahren von Ben-Shaul [10, 8, 9] zur Verfügung. Bei diesem Ansatz sind jedoch recht aufwendige numerischen Rechnungen durchzuführen. In Kapitel 5 wird daher untersucht, inwieweit sich die kettenstatistischen Rechnungen durch die Verwendung einfacher phänomenologischer Modelle ersetzen lassen. Dies kann für Monoschichten durchaus positiv beantwortet werden, ist aber für Bilschichten, vor allem wegen der in den einfachen Modellen nicht enthaltenen Kopplung der Kettenbereiche beider Monoschichten, kritischer einzuschätzen.

Die elektrische Ladung der Kopfgruppen spielt für das Verhalten amphiphiler Membranen oft eine entscheidende Rolle [19, 165]. Es gibt jedoch auch Systeme, in denen der Anteil elek-

trisch geladener Moleküle keinen nennenswerten Einfluss auf das elastische Verhalten besitzt. Messungen an Mikroemulsionen [158, 52] etwa zeigen eine deutlich geringere Abhängigkeit von den elektrostatischen Parametern, als die Gouy-Chapmann-Theorie in ihrer üblichen Form vorhersagt. In dieser Arbeit ist daher die übliche Annahme eines beim Biegen der Membran konstanten Dissoziationsgrades der Kopfgruppen dem Ansatz einer konstanten Dissoziationskonstanten und einem aus ungeladenen und geladenen Molekülen bestehenden zweikomponentigen System gegenübergestellt worden. Der dritte Fall wurde dabei von Porte und Ligoure [136] unter vereinfachenden Annahmen bereits betrachtet. Wird eine konstante Dissoziationskonstante angenommen oder das System als zweikomponentig aufgefasst, ergibt sich unter der Randbedingung konstanter chemischer Potenziale eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen von Farago und Gradzielski [52]. Bei Bilschichten wird beobachtet, dass sich nach einer experimentell herbeigeführten pH -Wert-Änderung aus Bilschicht-Stapeln spontan Vesikel bilden [74, 73, 101, 150], da sich die Flexibilität der Membranen mit zunehmender Kopfgruppenladung erhöht [175, 118, 119]. Die bisherigen Rechnungen sagen jedoch nach Kellay et al. [89] eine zu geringe Abhängigkeit der Membranelastizität vom Salzgehalt vorher. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, ergeben sich hier für konstante chemische Potenziale deutlich höhere Werte. Allen bisherigen Untersuchungen liegt die Annahme zugrunde, dass sich ausschließlich einwertige Salzionen in der umgebenden Lösung befinden. Da in vielen biologischen und technischen Systemen auch zweiwertige Ionen anwesend sind, sind in dieser Arbeit erstmals Mischungen aus ein- und zweiwertigen Salzionen im Rahmen der Gouy-Chapman-Theorie untersucht worden. Hier ergibt sich ein generell gut nachvollziehbares Verhalten, jedoch zeigen sich einige nichtadditive Effekte, deren experimentelle Überprüfung lohnend erscheint.

Für die experimentelle Messung der Biegeelastizität werden bei Mono- und Bilschichten unterschiedliche Verfahren eingesetzt. Bei Mikroemulsionen wird mit der makroskopischen Oberflächenspannung und mit Neutronenstreuungsmethoden gearbeitet. Bei Vesikeln werden zumeist optische Methoden verwendet, um die Verformung der Membran und deren Fluktuationsspektrum in Abhängigkeit von einer experimentell herbeigeführten mechanischen, opto-mechanischen oder elektro-mechanischen Manipulation zu messen. Weiterführende Literatur hierzu findet sich zum Beispiel in [64, 154, 69, 52] und [106].

Eine Einführung in theoretische Ansätze zur Beschreibung amphiphiler Membranen findet sich im Abschnitt 2.1. Darüber hinaus wird jedem Abschnitt eine kurze Motivation mit zusätzlichen Informationen vorangestellt. Für einen generellen Überblick über das wissenschaftliche Forschungsgebiet wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [62, 18, 86, 51, 143, 112, 39, 38]. In Hinblick auf die Renormalisierung der Biegeelastizität sei auf die Artikel von Helfrich und Pinnow [77, 134] sowie von Gompper und Kroll [65, 66] hingewiesen.

2 Modellierungskonzepte

2.1 Die freie Energie von Membranen

Amphiphile Membranen sind wegen ihrer geringen Dicke annähernd zweidimensionale Objekte. Sie werden deshalb mathematisch durch eine sogenannte *beschreibende Fläche* repräsentiert. Um eine Verbindung zwischen Fläche und Membran herzustellen, wird eine physische Unter-einheit ξ der Moleküle fest an die beschreibende Fläche am Ort \bar{x} gekoppelt. Bei Monoschichten kann hierfür zum Beispiel die Öl-Wasser-Grenzschicht und bei Bischen das Ende der Kohlenwasserstoffketten gewählt werden (Abbildung 2).

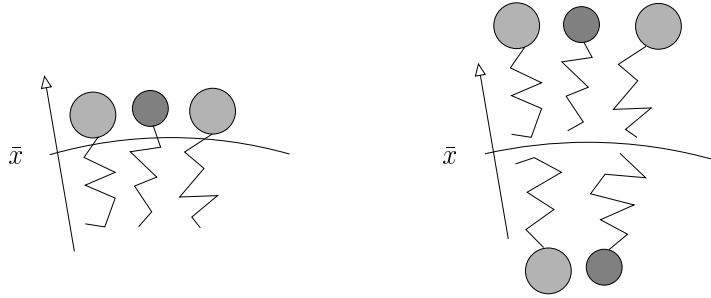


Abb. 2: Verbindung einer Molekülstruktur ξ mit der beschreibenden Fläche am Ort \bar{x} . Links: Monoschicht mit ξ = „Öl-Wasser-Grenzschicht“. Rechts: Bische mit ξ = „Kettenenden“.

Die Membranform ist durch eine Parametrisierung $\mathbf{P}(u, v | \boldsymbol{\alpha})$ der beschreibenden Fläche vorgegeben. Als Beispiel ist in Abbildung 3 eine geschlossene Fläche mit der Parametrisierung

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(u, v | \boldsymbol{\alpha}) &= \left(r(u | \boldsymbol{\alpha}) \cos(u) \cos(v), r(u | \boldsymbol{\alpha}) \cos(u) \sin(v), r(u | \boldsymbol{\alpha}) \sin(u) \right) \\ r(u | \boldsymbol{\alpha}) &= 1 - \alpha_1 \cos(u - \alpha_2)^2 \quad u \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right], v \in [0, 2\pi) \end{aligned} \quad (1)$$

und eine offene Fläche mit der Monge-Parametrisierung ($z = f(x, y)$)

$$\mathbf{P}(u, v | \boldsymbol{\alpha}) = \left(u, v, \alpha_1 \sin(u) \cos(\alpha_2 v) \right) \quad u, v \in [0, \pi) \quad (2)$$

dargestellt. Dabei sind u und v die Variablen und $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2)$ die freien Parameter der Abbildung $\mathbf{P} : (u, v) \rightarrow (x, y, z)$, die eine Teilmenge der Ebene in den 3-dimensionalen Raum einbettet. Wie gewohnt ist x die erste Achse eines cartesischen Koordinatensystems, während \bar{x} in Abbildung 2 die Position entlang der Membrannormalen in einem lokalen Koordinatensystem der Fläche bezeichnet (Appendix B). Als weiteres Beispiel wird in den Abschnitten 4.5 und 4.6 jeweils ein Rotationsellipsoid behandelt.

Im Folgenden wird angenommen, dass sich die Membran in Kontakt mit einem Wärmebad befindet. Das zugehörige thermodynamische Potenzial ist die freie Energie. Die Temperatur wird im Weiteren als konstant angesehen und bei Zustandsänderungen nicht als Variable verwendet.

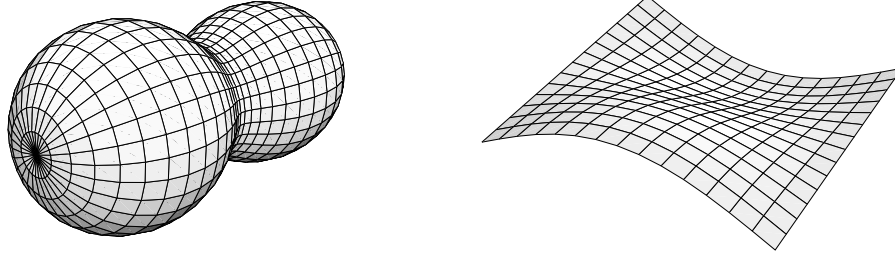


Abb. 3: Links: Geschlossene Fläche, Parametrisierung (1) mit $\alpha_1 = 0.7$ und $\alpha_2 = 0.1$. Rechts: Offene Fläche, Parametrisierung (2) mit $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$.

Die isotherme freie Energie einer amphiphilen Membran lässt sich als Integral der Flächendichte der freien Energie ρ über die beschreibende Fläche S zu

$$F = \int_S \rho(\mathbf{s}, \mathbf{N}) \, ds = \iint \rho(\mathbf{P}(u, v | \boldsymbol{\alpha}), \mathbf{N}) \sqrt{G(u, v | \boldsymbol{\alpha})} \, du \, dv \quad (3)$$

berechnen. Dabei sind $\mathbf{s} = (s_1, s_2)$ die Koordinaten eines beliebigen krummlinigen Koordinatensystems der 2-dimensionalen Fläche und G die Determinante der durch die Parametrisierung bestimmten Flächenmetrik (Gramsche Determinante, [48, 7, 154], Appendix B). Das Differenzial von F ist bei konstanter Temperatur durch

$$\delta F = \mathbf{L} \cdot \delta \boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\mu} \cdot \delta \mathbf{N} \quad (4)$$

gegeben, wobei \mathbf{L} die zu den freien Parametern $\boldsymbol{\alpha}$ konjugierten Variablen, \mathbf{N} den Vektor der Molekülanzahl und $\boldsymbol{\mu}$ die zugehörigen chemischen Potenziale repräsentiert. Die Multiplikation „ \cdot “ stellt das vektorielle Skalarprodukt dar. Im Weiteren werden maximal zwei verschiedene Molekülarten mit der Teilchenanzahl $\mathbf{N} = (N_1, N_2)$ und drei freie Parameter $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ betrachtet. Damit sind $\mathbf{L} = (L_1, L_2, L_3)$ und $\boldsymbol{\mu} = (\mu_1, \mu_2)$ durch

$$L_i = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha_i} \right) \Big|_{L_j, L_k, \mathbf{N}}, \quad \mu_l = \left(\frac{\partial F}{\partial N_l} \right) \Big|_{\mathbf{L}, N_m}, \quad i, j, k = (1, 2, 3) \quad , \quad l, m = (1, 2) \quad , \quad (5)$$

jeweils paarweise verschieden

gegeben. Bei Lipid-Bischichten erfolgt der Molekülaustausch zwischen den beiden Monoschichten vergleichsweise langsam. Deshalb wird hier für Zeitskalen im Minuten- bis Stundenbereich noch zwischen den Molekülen der inneren und äußeren Schicht differenziert (Abschnitt 2.4).

Geschlossene Membranen unterteilen den umgebenden Raum in ein inneres Volumen und ein externes Umgebungssystem. Wenn die Moleküle des Lösungsmittels die Membran ungehindert passieren können, ist diese Unterscheidung nicht relevant (Appendix C). Sind umgekehrt die Flüssigkeiten auf der inneren und äußeren Seite der Membran, wie bei Mikroemulsionen, effektiv nicht mischbar, ergibt sich wegen der Inkompressibilität von Flüssigkeiten unter Normalbedingungen die Zwangsbedingung eines konstanten inneren Volumens. Bei Anwesenheit zusätzlicher makromolekularer Substanzen, die die Membranbarriere nicht überwinden können, muss die freie Energie (3) um einen Ausdruck für den osmotischen Druck ergänzt werden [154]

(Abschnitt 4.4). Da die Teilchenanzahl des Lösungsmittels und der Makromoleküle in den Vektor \mathbf{N} integriert werden kann und das innere Volumen durch die Parametrisierung der Fläche eindeutig bestimmt ist, bleibt das Differenzial (4) formal unverändert.

Die Energiedichte ρ im Integral der freien Energie (3) kann sinnvoll auf einer Längenskala definiert werden, die den Abmessungen eines amphiphilen Moleküls entspricht. Daher wird hier

$$\rho = \frac{f}{a} \quad (6)$$

gesetzt. Die molekulare freie Energie $f = f(a, \phi, \mathbf{c})$ wird durch Modellansätze als Funktion der molekularen Fläche a , des Molenbruches der zweiten Molekülarart ϕ und der Hauptkrümmungen $\mathbf{c} = (c_1, c_2)$ der beschreibenden Fläche zur Verfügung gestellt (Abschnitt 4.1). Da amphiphile Moleküle bei Zustandsänderungen unter Normaldruck als inkompressibel angenommen werden können, wird das molekulare Volumen ν nicht als Variable, sondern als Parameter verwendet. Entsprechend dem Detaillierungsgrad des molekularen Modells können neben a , ϕ und \mathbf{c} weitere Zustandsvariablen, wie die Ladung der Kopfgruppen oder der Neigungswinkel der Moleküle auftreten.

Die Hauptkrümmungen $c_1(\mathbf{s})$ und $c_2(\mathbf{s})$ stellen jeweils die maximale und minimale Krümmung an einem gegebenen Ort \mathbf{s} der Fläche dar. Die beiden Krümmungsrichtungen stehen dabei senkrecht aufeinander. Sie entsprechen bei der geschlossenen Rotationsfläche in Abbildung 3 den eingezeichneten Koordinatenlinien [48]. Während die Hauptkrümmungen direkt durch die Parametrisierung der Membran gegeben sind, müssen die Verteilungen der molekularen Fläche $a(\mathbf{s})$ und der Zusammensetzung $\phi(\mathbf{s})$ über eine globale Minimierung der freien Energie bei konstanter Gesamtfläche $A = \int_S ds$, bzw. bei konstanten Flächenparametern $\boldsymbol{\alpha}$, und gegebener Teilchenanzahl $N_1 = \int_S \frac{1 - \phi(\mathbf{s})}{a(\mathbf{s})} ds$ und $N_2 = \int_S \frac{\phi(\mathbf{s})}{a(\mathbf{s})} ds$ bestimmt werden. Dies kann, wie in den Abschnitten 4.5 und 4.6, über einfache parametrische Ansätze erfolgen.

Ist die betrachtete Zeitskala gegenüber den typischen molekularen Austauschzeiten zwischen Membran und Lösungsmittel lang, muss die Molekülanzahl \mathbf{N} so gewählt werden, dass sich bestimmte, durch das Umgebungssystem vorgegebene Werte für die chemischen Potentiale einstellen. Dies entspricht einem Übergang zur Legendre-Transformierten $J = F - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N}$ mit dem Differenzial $\delta J = \mathbf{L} \cdot \delta \boldsymbol{\alpha} - \mathbf{N} \cdot \delta \boldsymbol{\mu}$. Die Gleichgewichtsform der Membran ergibt sich durch Minimieren von F bzw. J nach den Flächenparametern $\boldsymbol{\alpha}$. Das hier beschriebene Vorgehen entspricht dem aus der Variationsrechnung bekannten Ritzschen Verfahren. Die Funktionenbasen der Parametrisierung und der molekularen Verteilungsfunktionen sind dabei dem zugrundeliegenden physikalischen Problem entsprechend geeignet zu wählen. Soll neben der Form auch die Anzahl der sich ausbildenden Aggregate ermittelt werden, muss von einem endlichen Lösungsmittelvolumen und einer konstanten Molekülanzahl ausgegangen werden. Die

freie Energie des Gesamtsystems ist dann in Abhängigkeit von der Anzahl M der vorhandenen Membranobjekte zu ermitteln. Dabei wird die Molekülverteilung zwischen der Lösung und den amphiphilen Membranen so bestimmt, dass die chemischen Potenziale jeweils übereinstimmen [145]. Anzahl und Form der sich ausbildenden Aggregate sind durch das Minimum der freien Energie hinsichtlich M bestimmt. Wegen der näherungsweisen lateralen Inkompressibilität amphiphiler Membranen wird in der Literatur statt von einer konstanten Molekülanzahl und räumlich konstanten chemischen Potenzialen auch von einer konstanten Gesamtfläche aller Membranen ausgegangen [68].

Das hier skizzierte Verfahren zur approximativen Berechnung der Gleichgewichtsform von Membranen ist im Idealfall identisch mit der analytischen oder numerischen Lösung der Euler-Lagrange-Gleichungen des Energiefunktional (3) hinsichtlich der Flächenparametrisierung [43], sowie der räumlichen Verteilungen für die molekulare Fläche und die Zusammensetzung. Parametrische Ansätze sind gegenüber den Euler-Lagrange-Gleichungen vielfach leichter zu handhaben und werden in der Literatur häufiger verwendet. Kompliziertere Membranformen werden dabei nach Kugelflächenfunktionen entwickelt oder durch triangulierte Flächen repräsentiert [111, 130, 15, 46, 66, 154]. Dies gilt insbesondere auch für Störungsrechnungen zur Einschätzung der Fluktuationsdynamik von Membranen und die Evaluierung von Skalierungsgesetzen.

Neben den Gleichgewichtszuständen von Membranen können auch kleine Abweichungen von diesen Zuständen betrachtet werden. Fluktuationen um den planaren Zustand führen zum Beispiel bei Bischichtstapeln zu einer effektiven Abstoßung der Schichten untereinander. Dabei nimmt der Energiebeitrag der Abstoßung proportional zu $\frac{1}{d^2}$ mit kleiner werdendem Abstand d zu [77, 80, 143]. Weiterhin lassen sich Größenverteilungen von Vesikeln und Mikroemulsionen berechnen [79, 11, 12, 13]. Statische und dynamische Fluktuationsamplituden können dabei mit Ergebnissen aus Streuexperimenten verglichen werden. Die dazu verwendeten Formeln werden aus analytischen Berechnungen gewonnen, in denen die elastischen Moduln der Membran eine wesentliche Rolle spielen.

2.2 Die elastischen Moduln

Für analytische Rechnungen oder wenn kein geeignetes molekulares Modell zur Verfügung steht, ist es günstig, die molekulare freie Energie f oder die Flächendichte der freien Energie ρ in eine Taylorreihe zweiter Ordnung zu entwickeln. Die Entwicklung erfolgt üblicherweise für kleine Krümmungen, wobei der Entwicklungspunkt durch $\mathbf{p}_0 = (a, \phi, \mathbf{c}) = (a_0, \phi_0, \mathbf{0})$ gegeben ist. In der Literatur wird bisher nicht klar zwischen der Flächendichte $\rho = \frac{f}{a}$ und der auf die Fläche a_0 der planaren Membran bezogenen molekularen Energie $\frac{f}{a_0}$ unterschieden. Daher wird hier

sowohl für f als auch für ρ eine Entwicklung durchgeführt. Die Unterscheidung zwischen f und ρ ist auch für den Übergang zu einer konstanten Oberflächenspannung bzw. zu konstanten chemischen Potenzialen notwendig, da beide Energiedichten jeweils nicht die vollständige Information über das System enthalten. Die fehlende thermodynamische Information (Gesamtteilchenanzahl bei f , Gesamtfläche bei ρ) ist jedoch für homogen gekrümmte Membranen trivial. Deshalb können die Entwicklungskoeffizienten von f und ρ ineinander umgerechnet werden (Appendix A). Wegen der Konsistenz der thermodynamischen Ableitung werden beide Ansätze parallel behandelt.

Die Entwicklung der molekularen freien Energie f hat die allgemeine Form

$$\begin{aligned}
f = & f_0 + f_a (a - a_0) + \frac{1}{2} f_{aa} (a - a_0)^2 \\
& + f_\phi (\phi - \phi_0) + \frac{1}{2} f_{\phi\phi} (\phi - \phi_0)^2 \\
& + f_c (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} f_{cc} (c_1 + c_2)^2 + \bar{f}_{cc} c_1 c_2 \\
& + f_{a\phi} (a - a_0)(\phi - \phi_0) + f_{ac} (a - a_0)(c_1 + c_2) + f_{\phi c} (\phi - \phi_0)(c_1 + c_2) \quad .
\end{aligned} \tag{7}$$

Die Subskripte kennzeichnen die Ableitungen nach den jeweiligen Variablen, es gilt zum Beispiel $f_{ac} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial a \partial c_1} \right)_{\mathbf{p}_0}$. Wegen der lateralen Homogenität flüssigkristalliner Membranen im planaren Zustand ist es nicht notwendig zwischen den reinen Ableitungen nach c_1 und c_2 zu unterscheiden. Eine Ausnahme von der Notation ist der Koeffizient $\bar{f}_{cc} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_{\mathbf{p}_0} - f_{cc}$ der *Gaußschen Krümmung* (dem Produkt der Hauptkrümmungen), der die gemischte Ableitung nach den Krümmungen enthält. Im Folgenden wird sich durch die Verwendung der molekularen Flächendichten $n = \frac{1 - \phi}{a}$ und $\bar{n} = \frac{\phi}{a}$ für die Entwicklung der Energiedichte ρ eine einfachere Notation ergeben. Mit zu (7) analog definierten Entwicklungskoeffizienten und dem Entwicklungspunkt $\mathbf{p}_0 = (n, \bar{n}, \mathbf{c}) = (n_0, \bar{n}_0, \mathbf{0})$ folgt hier

$$\begin{aligned}
\rho = & \rho_0 + \rho_n (n - n_0) + \frac{1}{2} \rho_{nn} (n - n_0)^2 \\
& + \rho_{\bar{n}} (\bar{n} - \bar{n}_0) + \frac{1}{2} \rho_{\bar{n}\bar{n}} (\bar{n} - \bar{n}_0)^2 \\
& + \rho_c (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} \rho_{cc} (c_1 + c_2)^2 + \bar{\rho}_{cc} c_1 c_2 \\
& + \rho_{n\bar{n}} (n - n_0)(\bar{n} - \bar{n}_0) + \rho_{nc} (n - n_0)(c_1 + c_2) + \rho_{\bar{n}c} (\bar{n} - \bar{n}_0)(c_1 + c_2) \quad .
\end{aligned} \tag{8}$$

Die Expansionskoeffizienten, die auch als *Moduln* bezeichnet werden, hängen sowohl vom Entwicklungspunkt \mathbf{p}_0 als auch von der Lage der beschreibenden Fläche \bar{x} ab (Abschnitt 2.1, Abbildung 2, S. 5). Die Transformationsformeln für die Moduln verschiedener beschreibender Flächen sind in Appendix A angegeben.

Die molekulare Fläche a_0 im Entwicklungspunkt wird üblicherweise so bestimmt, dass der Koeffizient f_a in (7) verschwindet. Er ist identisch mit der Oberflächenspannung γ der planaren Membran. Der entsprechende Koeffizient $\rho_n = f_0 - a_0 f_a - \phi_0 f_\phi$ in der Entwicklung (8) stimmt mit dem chemischen Potenzial μ_1 im planaren Zustand überein. In der Literatur wird im allgemeinen auch $\rho_n = 0$ gesetzt [76, 136, 154, 81], da bisher nicht klar zwischen den Entwicklungen (7) und (8) unterschieden wird. Ein Nullsetzen von ρ_n ist jedoch immer dann möglich, wenn mit einer konstanten Teilchenanzahl gearbeitet wird, denn in diesem Fall liefert das Integral $F_0 = \int_S \frac{f_0}{a} ds = N f_0$ nur einen konstanten Beitrag zur freien Energie. Als *neutrale Fläche* wird diejenige beschreibende Fläche bezeichnet, in der Dichte- und Krümmungsänderungen in zweiter Ordnung entkoppeln, d.h. für die $\rho_{nc} = 0$ gilt. Analog lässt sich auch eine neutrale Fläche für die Bedingung $f_{ac} = 0$ definieren. Der Unterschied in der Position der beiden Flächen ist jedoch für amphiphile Membranen im Allgemeinen sehr klein.

Um die Entwicklungskoeffizienten in (7) und (8) einer Interpretation im Sinne makroskopischer Membraneigenschaften zugänglich zu machen, wird nachfolgend eine offene Membran mit räumlich konstanten Krümmungen betrachtet. Eine solche Fläche ist nur als Zylinder- oder Kugelabschnitt tatsächlich realisierbar, wobei die beiden Hauptkrümmungen keine unabhängigen Variablen sind. Da es hier im Wesentlichen um eine Veranschaulichung der Bedeutung der Moduln geht, soll dies im Moment jedoch keine Rolle spielen. Wegen der Ortsunabhängigkeit der Energiedichte kann das Integral in (3) zu

$$F = \int_S \rho ds = A \rho = N f \quad (9)$$

trivial integriert werden. Hierbei bezeichnet A die Gesamtfläche und $N = N_1 + N_2$ die Gesamtmolekülanzahl. Die freie Energie der Membran hängt nicht von ihrer konkreten Form, sondern nur von ihrer Gesamtfläche, den Hauptkrümmungen und der Molekülanzahl ab. Für das Differenzial gilt daher

$$\delta F = \gamma \delta A + \boldsymbol{\mu} \cdot \delta \mathbf{N} + \boldsymbol{\mathcal{K}} \cdot \delta \mathbf{c} \quad , \quad (10)$$

wobei die Oberflächenspannung γ , die Biegemomente $\boldsymbol{\mathcal{K}} = (\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2)$ und die chemischen Potentiale $\boldsymbol{\mu} = (\mu_1, \mu_2)$ für $i, j = (1, 2)$, $i \neq j$, durch

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right) \Big|_{\mathbf{c}, \mathbf{N}} \quad , \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right) \Big|_{A, \mathbf{c}, N_j} \quad \text{und} \quad \mathcal{K}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial c_i} \right) \Big|_{A, c_j, \mathbf{N}} \quad (11)$$

definiert sind. Die freie Energie ist wegen der Homogenität und der Offenheit der Membran extensiv in A und N . Durch Integration [84, 70] folgt daher $F = \gamma A + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N}$. Dies impliziert zusammen mit (10) die Gibbs-Duhem-Gleichung

$$A \delta \gamma + \mathbf{N} \cdot \delta \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mathcal{K}} \cdot \delta \mathbf{c} \quad . \quad (12)$$

Bei Einsetzen der Entwicklungen (7) bzw. (8) in (9) und (11) ergibt sich wegen

$$a = \frac{A}{N} \quad , \quad \phi = \frac{N_2}{N} \quad , \quad n = \frac{N_1}{A} \quad \text{und} \quad \bar{n} = \frac{N_2}{A} \quad (13)$$

für die Ableitungen der molekularen freien Energie

$$\begin{aligned} \gamma &= \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right) \Big|_{\phi, \mathbf{c}} = f_a + f_{aa}(a - a_0) + f_{ac}(c_1 + c_2) + f_{a\phi}(\phi - \phi_0) \quad , \\ \mu_2 - \mu_1 &= \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \Big|_{a, \mathbf{c}} = f_\phi + f_{\phi\phi}(\phi - \phi_0) + f_{\phi c}(c_1 + c_2) + f_{a\phi}(a - a_0) \quad , \\ \kappa_i &= \left(\frac{\partial f}{\partial c_i} \right) \Big|_{a, \phi, c_j} = f_c + f_{cc}(c_1 + c_2) + \bar{f}_{cc} c_j + f_{ac}(a - a_0) + f_{\phi c}(\phi - \phi_0) \end{aligned} \quad (14)$$

und für die Ableitungen der Energiedichte

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial n} \right) \Big|_{\bar{n}, \mathbf{c}} = \rho_n + \rho_{nn}(n - n_0) + \rho_{n\bar{n}}(\bar{n} - \bar{n}_0) + \rho_{nc}(c_1 + c_2) \quad , \\ \mu_2 &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial \bar{n}} \right) \Big|_{n, \mathbf{c}} = \rho_{\bar{n}} + \rho_{\bar{n}\bar{n}}(\bar{n} - \bar{n}_0) + \rho_{n\bar{n}}(n - n_0) + \rho_{\bar{n}c}(c_1 + c_2) \quad , \\ \frac{\kappa_i}{a} &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_i} \right) \Big|_{n, \bar{n}, c_j} = \rho_c + \rho_{cc}(c_1 + c_2) + \bar{\rho}_{cc} c_j + \rho_{nc}(n - n_0) + \rho_{\bar{n}c}(\bar{n} - \bar{n}_0) \quad , \end{aligned} \quad (15)$$

wobei die molekularen Biegemomente durch $\boldsymbol{\kappa} = \frac{\boldsymbol{\kappa}}{N}$ definiert sind. Demnach entspricht die Wahl $f_a = 0$ dem Verschwinden der Oberflächenspannung γ im Entwicklungspunkt. Diese bleibt in der durch $f_{ac} = 0$ definierten neutralen Fläche beim Biegen der Membran in erster Ordnung konstant. In der durch $\rho_{nc} = 0$ definierten neutralen Fläche bleibt das chemische Potenzial μ_1 der ersten Molekülart in erster Ordnung konstant.

Häufig sollen die biegeelastischen Eigenschaften von Membranen untersucht werden, ohne dass eine konkrete Membranform vorgegeben wird. Es ist dann nicht möglich, die Verteilungen $a(\mathbf{s})$ und $\phi(\mathbf{s})$ wie im Abschnitt 2.1 aus einer globalen Minimierung der freien Energie zu bestimmen. Stattdessen sind geeignete Annahmen über die Randbedingungen beim Biegen der Membran zu machen und entsprechende thermodynamische Potenziale zu wählen. In einer beliebig gewählten beschreibenden Fläche wird sich die molekulare Fläche a im Allgemeinen mit der Krümmung ändern. Daher ist die freie Energie $f(a, \phi, \mathbf{c})$ hier kein geeignetes Potenzial. Statt von einer konstanten molekularen Fläche auszugehen, kann angenommen werden, dass sich die Oberflächenspannung γ bei Krümmungsänderungen der Membran nicht ändert. Da jetzt nicht a sondern γ als Variable verwendet wird, ist zur molekularen Gibbschen freien Energie (freien Enthalpie) $g = f - \gamma a = \mu_1(1 - \phi) + \mu_2 \phi$ mit dem Differenzial $\delta g = -a \delta \gamma + (\mu_2 - \mu_1) \delta \phi + \boldsymbol{\kappa} \cdot \delta \mathbf{c}$ zu wechseln. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Krümmungsabhängigkeit der Teilchendichten n und \bar{n} so zu wählen, dass die chemischen Potenziale μ_1 und μ_2 beim Biegen der Membran konstant bleiben. Entsprechend ist die Flächendichte des großkanonischen Potenzials $\varphi = \rho - \mu_1 n - \mu_2 \bar{n} = \gamma$ mit dem Differenzial

$\delta\varphi = -n \delta\mu_1 - \bar{n} \delta\mu_2 + (n + \bar{n}) \boldsymbol{\kappa} \cdot \delta\mathbf{c}$ als Potenzial zu verwenden. Für $\gamma = f_a$ und $\phi = \phi_0$ ergibt sich aus (14) die Krümmungsabhängigkeit der molekularen Fläche zu

$$a = a_0 + a_c (c_1 + c_2) \quad \text{mit} \quad a_c = - \frac{f_{ac}}{f_{aa}} . \quad (16)$$

Entsprechend folgt aus (15) für $\mu_1 = \rho_n$ und $\mu_2 = \rho_{\bar{n}}$

$$\begin{aligned} n &= n_0 + n_c (c_1 + c_2) \quad \text{mit} \quad n_c = - \frac{\rho_{nc} \rho_{\bar{n}\bar{n}} - \rho_{\bar{n}c} \rho_{n\bar{n}}}{\rho_{nn} \rho_{\bar{n}\bar{n}} - \rho_{n\bar{n}}^2} , \\ \bar{n} &= \bar{n}_0 + \bar{n}_c (c_1 + c_2) \quad \text{mit} \quad \bar{n}_c = - \frac{\rho_{\bar{n}c} \rho_{nn} - \rho_{nc} \rho_{n\bar{n}}}{\rho_{nn} \rho_{\bar{n}\bar{n}} - \rho_{n\bar{n}}^2} . \end{aligned} \quad (17)$$

In der neutralen Fläche bleibt für einkomponentige Membranen wegen $\rho_{nc} = \rho_{\bar{n}c} = 0$ die molekulare Dichte in erster Ordnung konstant (17). Dies trifft analog auch für die molekulare Fläche im Falle $f_{ac} = 0$ zu (16). Wegen der Eigenschaft der Legendre-Transformation, die ersten Ableitungen hinsichtlich der nicht transformierten Variablen unberührt zu lassen, gilt für die Biegemomente entsprechend

$$\begin{aligned} \kappa_i &= \left(\frac{\partial g}{\partial c_i} \right) \Big|_{\gamma, \phi, c_j} = f_c + (f_{cc} + f_{ac} a_c)(c_1 + c_2) + \bar{f}_{cc} c_j , \\ \frac{\kappa_i}{a} &= \left(\frac{\partial \varphi}{\partial c_i} \right) \Big|_{\mu_1, \mu_2, c_j} = \rho_c + (\rho_{cc} + \rho_{nc} n_c + \rho_{\bar{n}c} \bar{n}_c)(c_1 + c_2) + \bar{\rho}_{cc} c_j . \end{aligned} \quad (18)$$

Hieraus ergeben sich mit $g_0 = f_0 - f_a a_0$ und $\varphi_0 = f_a$ die Entwicklungen für kleine Krümmungen

$$\begin{aligned} g &= g_0 + f_c (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} (f_{cc} + f_{ac} a_c)(c_1 + c_2)^2 + \bar{f}_{cc} c_1 c_2 , \\ \varphi &= \varphi_0 + \rho_c (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} (\rho_{cc} + \rho_{nc} n_c + \rho_{\bar{n}c} \bar{n}_c)(c_1 + c_2)^2 + \bar{\rho}_{cc} c_1 c_2 . \end{aligned} \quad (19)$$

Die Energiedichten g und φ sind an sich nicht miteinander vergleichbar, da g molekül- und φ flächenbezogen ist. Für einen Vergleich müssen daher entweder die Gibbsche freie Energie pro Fläche $\frac{g}{a}$ und φ oder das großkanonische Potenzial pro Molekül $a\varphi$ und g einander gegenübergestellt werden. Dazu ist es im Prinzip notwendig, die Krümmungsabhängigkeit der molekularen Fläche bis in quadratische Ordnung zu kennen. Die Thermodynamik zweiter Ordnung liefert mit den Gleichungen (16) und (17) jedoch nur den linearen Krümmungsterm. Eine Vergleichsmöglichkeit zwischen den Moduln ergibt sich jedoch dadurch, dass für amphiphile Membranen die Oberflächenspannung im planaren Zustand $\varphi_0 = f_a$ für den generischen Fall zu null gesetzt werden kann. Es ist dann ausreichend, φ mit der molekularen Fläche

$$a = \frac{1}{n + \bar{n}} = a_0 + \bar{a}_c (c_1 + c_2) , \quad \bar{a}_c = -a_0^2 (n_c + \bar{n}_c) , \quad (20)$$

zu multiplizieren und das Produkt bis in die zweite Ordnung zu entwickeln

$$\frac{a\varphi}{a_0} = \rho_c (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} \left(\rho_{cc} + \rho_{nc} n_c + \rho_{\bar{n}c} \bar{n}_c + 2\rho_c \frac{\bar{a}_c}{a_0} \right) (c_1 + c_2)^2 + \bar{\rho}_{cc} c_1 c_2 . \quad (21)$$

Die biegeelastischen Moduln werden üblicherweise in der Energieeinheit $k_B T$ angegeben, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur bezeichnet. Es ist daher sinnvoll, die molekularen Energien auf die Fläche a_0 der planaren Membran zu beziehen. Im Weiteren wird für Monoschichten die *Biegeenergie* e_b als Differenz zwischen den auf die Fläche a_0 normierten molekularen Energien im gekrümmten und im planaren Zustand verstanden, es gilt daher $e_b = \frac{g - g_0}{a_0}$ für den Fall einer konstanten Oberflächenspannung und $e_b = \frac{a \varphi}{a_0}$ für den Fall konstanter chemischer Potenziale. Die Biegeenergie hat die allgemeine Form

$$e_b = k_0 (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} k (c_1 + c_2)^2 + \bar{k} c_1 c_2 \quad . \quad (22)$$

Dabei sind der *lineare Modul* k_0 und der *Gaußsche Modul* \bar{k} durch

$$k_0 = \frac{f_c}{a_0} \quad \text{und} \quad \bar{k} = \frac{\bar{f}_{cc}}{a_0} \quad (23)$$

definiert. Der Modul k ist von den Randbedingungen beim Biegen der Membran abhängig. Er wird bei konstanter Oberflächenspannung mit k_γ und bei konstanten chemischen Potenzialen mit k_μ bezeichnet. Aus der Entwicklung von g in (19) und der Ableitung a_c der molekularen Fläche in (16) ergibt sich für eine konstante Oberflächenspannung

$$k_\gamma = \frac{1}{a_0} \left(f_{cc} - \frac{f_{ac}^2}{f_{aa}} \right) \quad . \quad (24)$$

Für konstante chemische Potenziale folgt aus der Entwicklung von $a \varphi$ in (21) mit der Ableitungen der Moleküldichten n_c und \bar{n}_c in (17)

$$k_\mu = \frac{1}{a_0} \left(f_{cc} - \frac{f_{ac}^2}{f_{aa}^\phi} + \frac{f_c^2}{a_0^2 f_{aa}^\phi} - \frac{f_{\phi c}^2}{f_{\phi\phi}} \right) \quad , \quad (25)$$

wobei

$$f_{ac}^\phi = f_{ac} - \frac{f_{a\phi} f_{\phi c}}{f_{\phi\phi}} \quad \text{und} \quad f_{aa}^\phi = f_{aa} - \frac{f_{a\phi}^2}{f_{\phi\phi}} \quad (26)$$

gesetzt ist. Zum besseren Vergleich sind in (25) die Ableitungen von ρ durch die Ableitungen von f mit Hilfe der Transformationsgleichungen aus Appendix A ersetzt worden. Bei ein-komponentigen Membranen entfallen hierbei alle vom Molenbruch ϕ abhängigen Terme. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Moduln k_γ und k_μ . Dabei zeigt sich, dass die Moduln für $f_c = 0$ übereinstimmen. Dies steht in Einklang mit der Gibbs-Duhem-Gleichung

(12), aus der hervorgeht, dass die Bedingungen einer konstanten Oberflächenspannung und eines konstanten chemischen Potentials bei verschwindenden Biegemomenten identisch sind. Im allgemeinen Fall ist für einkomponentige Membranen der Modul bei konstanter Oberflächenspannung kleiner als der Modul bei konstantem chemischen Potenzial. Der zu k_0^2 proportionale Differenzterm ist jedoch im Allgemeinen sehr klein und spielt nur bei Membranen mit einer großer *Spontankrümmung*

$$\boxed{c_0 = -\frac{k_0}{k}} \quad (27)$$

eine Rolle (Abschnitt 4.2), wobei in (27) k jeweils durch k_γ oder k_μ zu ersetzen ist. Mit der Spontankrümmung c_0 lässt sich die in der Literatur häufig anzutreffende Form der Biegeenergie

$$\bar{e}_b = \frac{1}{2} k (c_1 + c_2 - c_0)^2 + \bar{k} c_1 c_2 \quad (28)$$

definieren, wobei $\bar{e}_b = e_b - \frac{1}{2} k c_0^2$ gesetzt ist. Aus dieser Formulierung ist leicht ersichtlich, dass unter der Zwangsbedingung einer reinen Zylinderkrümmung ($c_2 = 0$) das Minimum der Biegeenergie bei $c_1 = c_0$ liegt. Das absolute Minimum ergibt sich für eine Kugelkrümmung mit $c_1 = c_2 = \hat{c}_0$, wobei die sphärische Spontankrümmung durch

$$\hat{c}_0 = -\frac{k_0}{2k + \bar{k}} \quad (29)$$

gegeben ist. Die *Helfrich-Entwicklung* der Biegeenergie [76, 78, 80, 81] hat die gleiche Form wie Gleichung (22) bzw. (28). Sie wird jedoch im Allgemeinen als echte Flächendichte verstanden und ist daher mit der Entwicklung der Oberflächenspannung φ identisch.

Es ist üblich, die Moduln einkomponentiger Membranen in der durch $\rho_{nc} = 0$ definierten neutralen Fläche anzugeben, in der die molekulare Fläche bei vorgegebenem chemischen Potenzial in erster Ordnung der Krümmung konstant ist. Deshalb stimmt hier der Modul der Helfrich-Entwicklung von φ mit dem Modul k_μ der molekularen Energie $\frac{a}{a_0} \varphi$ überein. Für zweikomponentige Membranen ist die molekulare Fläche genau dann in erster Ordnung konstant, wenn die Summe der Ableitungen der molekularen Dichten ($n_c + \bar{n}_c$) in (20) verschwindet. Wegen der Analogie zur Definition $\rho_{nc} = f_c - a_0 f_{ac} = 0$ bei einkomponentigen Membranen bietet es sich für zweikomponentige Membranen an, die neutrale Fläche durch

$$\rho_{nc}^\phi = -(n_c + \bar{n}_c) \frac{\rho_{nn} \rho_{\bar{n}\bar{n}} - \rho_{n\bar{n}}^2}{\rho_{nn} - 2\rho_{n\bar{n}} + \rho_{\bar{n}\bar{n}}} = f_c - a_0 f_{ac}^\phi = 0 \quad (30)$$

zu definieren (26). In dieser Fläche gilt

$$k_\gamma = \frac{1}{a_0} \left(f_{cc} - \frac{f_c^2}{a_0^2 f_{aa}} \right) \quad \text{und} \quad k_\mu = \frac{1}{a_0} \left(f_{cc} - \frac{f_{\phi c}^2}{f_{\phi\phi}} \right) \quad (31)$$

mit $f_c^\phi = f_c + a_0 \frac{f_{a\phi} f_{\phi c}}{f_{\phi\phi}}$. Für einkomponentige Membranen ist $k_\gamma = k_\mu \left(1 - \frac{k_\mu}{a_0 f_{aa}} c_{0\mu}^2\right)$. Der Quotient $\frac{k_\mu}{a_0 f_{aa}}$ nimmt typischerweise Werte um 10 \AA^2 an. Daher muss der Radius der Spontankrümmung bei $R_{0\mu} = c_{0\mu}^{-1} \approx 10 \text{ \AA}$, also im Bereich der Membrandicke liegen, um eine 10%-ige Differenz zwischen den Moduln zu erzeugen. Die Moduln in (31) sowie die Abschätzung für ihre Differenz stimmen für einkomponentige Membranen der Form nach mit einem Ergebnis von Helfrich überein, das in [82, 81] über das laterale mechanische Gleichgewicht hergeleitet wird. Helfrich bezieht sich dabei jedoch nicht explizit auf die Bedingungen einer konstanten Oberflächenspannung und eines konstanten chemischen Potentials. Ein Unterschied gegenüber dem Resultat von Helfrich ergibt sich dadurch, dass k_γ der Modul einer auf die Fläche a_0 bezogenen molekularen Energie und nicht der Modul einer echten Energiedichte ist.

Der Ort der neutralen Fläche kann mit Hilfe der Transformationsformeln aus Appendix A einfach ermittelt werden. Eine Voraussetzung für das Verständnis dieser Gleichungen ist jedoch die Kenntnis des aus der Differentialgeometrie stammenden Parallellflächenmodells für amphiphile Membranmoleküle.

2.3 Das Parallellflächenmodell

Phänomenologische Modelle für die molekulare freie Energie amphiphiler Membranmoleküle benötigen zur Beschreibung der Membranform ein geeignetes geometrisches Modell. Hierzu wird das in der Literatur häufig anzutreffende differentialgeometrische Parallellflächenmodell verwendet, bei dem das Molekylvolumen durch die Parallelverschiebung der molekularen Fläche a entlang der Membrannormalen parametrisiert wird (Abbildung 4, Appendix B). Zur Vereinfachung der Schreibweise wird die folgende Notation vereinbart. Die molekulare Fläche a und die Hauptkrümmungen $\mathbf{c} = (c_1, c_2)$ der beschreibenden Fläche werden jeweils ohne Funktionsklammern verwendet, wohingegen jede andere Fläche $a(x, a, \mathbf{c})$ und jeder andere Krümmungs-

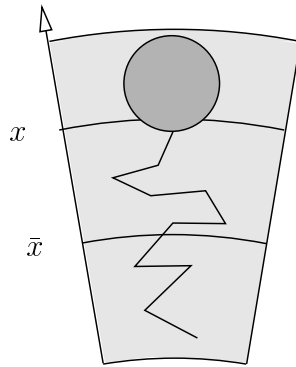


Abb. 4: Parallellflächenmodell eines amphiphilen Moleküls mit beschreibender Fläche bei \bar{x} .

vektor $\mathbf{c}(x, \mathbf{c})$ an einem beliebigen Ort x entlang der Membrannormalen durch den Gebrauch von Funktionsklammern gekennzeichnet ist. Für Parallelfächen ist das Verhältnis der Fläche $a(x, a, \mathbf{c})$ zur Fläche a durch

$$a(x, a, \mathbf{c}) = a \, q(x, \mathbf{c}) \quad (32)$$

mit dem Flächenquotienten

$$q(x, \mathbf{c}) = 1 + (x - \bar{x})(c_1 + c_2) + (x - \bar{x})^2 c_1 c_2 \quad (33)$$

gegeben [48, 143, 29]. Für die Krümmungsradien gilt $R_i(x, R_i) = R_i + (x - \bar{x})$. Daraus folgt für die Krümmungen wegen $c_i = R_i^{-1}$ und $c_i(x, c_i) = R_i(x, R_i)^{-1}$ durch einfache Umformung

$$c_i(x, c_i) = \frac{c_i}{1 + (x - \bar{x}) c_i} \quad , \quad i = (1, 2) \quad . \quad (34)$$

Für die beschreibende Fläche gilt damit $a(\bar{x}, a, \mathbf{c}) = a$ und $\mathbf{c}(\bar{x}, \mathbf{c}) = \mathbf{c}$. Mit Hilfe der Gleichungen (32), (33) und (34) werden in Appendix A die Transformationsformeln für die Entwicklungskoeffizienten der molekularen freien Energie f und der Energiedichte ρ hergeleitet.

Von null verschiedene Oberflächenspannungen γ können nur bei geschlossenen Membranen, zum Beispiel durch osmotische oder hydrostatische Druckunterschiede (Abschnitt 4.4), oder durch spezielle Apparaturen (Langmuir-Filmwaage) aufrechterhalten werden. Die dabei auftretenden globalen Randbedingungen lassen sich nicht mit einer lokalen Theorie erfassen. Daher werden für die Berechnung der biegeelastischen Moduln im Weiteren nur Membranen betrachtet, deren Oberflächenspannung im planaren Zustand verschwindet. Zur Veranschaulichung der Problematik wird der Fall einer konstanten, jedoch von null verschiedenen Oberflächenspannung kurz diskutiert. Für die Oberflächenspannungen zweier unterschiedlicher beschreibender Flächen bei \bar{x} und \bar{x}' gilt nach den Gleichungen (14) und (32) die Beziehung $\gamma = \gamma' \, q(\bar{x}', \mathbf{c})$. Wegen der Krümmungsabhängigkeit des Flächenquotienten $q(\bar{x}', \mathbf{c})$ können die Oberflächenspannungen verschiedener beschreibender Flächen im Allgemeinen nicht gleichzeitig konstant sein. Nur im Fall spannungsfreier Membranen ist es nicht notwendig, eine bestimmte effektive Wechselwirkungsfläche anzugeben, in der die Oberflächenspannung als konstant angenommen werden soll. Im Gegensatz zur Membranfläche ist die Molekülanzahl für alle beschreibenden Flächen identisch. Daher ist es bei Vorgabe der chemischen Potenziale möglich, auch Membranen mit einer von null verschiedenen Oberflächenspannung ohne Angabe einer effektiven Wechselwirkungsfläche zu behandeln. Nach Voraussetzung (Abschnitt 2.1) ist jede beschreibende Fläche mit einer physischen Untereinheit ξ der Membranmoleküle verbunden. Wegen deren Inkompressibilität ist der Abstand zwischen zwei beschreibenden Flächen eine Funktion der Molekülzustands. Diese Abhängigkeit ist hier bisher nicht berücksichtigt worden, da sie für die Entwicklung um den planaren Zustand keine Rolle spielt (Appendix D). Weiterhin wird in

Abschnitt 4.3 gezeigt, dass sie bei einer Entwicklung um den mechanischen Gleichgewichtszustand, in dem die Biegemomente verschwinden, vernachlässigt werden kann.

Zur Bestimmung der Lage der durch $f_{ac} = 0$ und $\rho_{nc} = 0$ bzw. $\rho_{nc}^\phi = 0$ definierten neutralen Flächen können die Transformationsformeln der Kopplungskoeffizienten (Appendix A) herangezogen werden. Wird der Abstand zwischen den beschreibenden Flächen des ungestrichenen Ausgangssystems und des gestrichenen Zielsystems mit $d = \bar{x}' - \bar{x}$ bezeichnet, gilt für die Transformation der Kopplungsterme

$$\begin{aligned} f'_{ac} &= f_{ac} - a_0 f_{aa} d, & \rho'_{nc} &= \rho_{nc} + n_0 \rho_{nn} d, \\ \rho'_{nc}{}^\phi &= \rho_{nc}^\phi + (n_0 + \bar{n}_0) \frac{\rho_{nn} \rho_{\bar{n}\bar{n}} - \rho_{n\bar{n}}^2}{\rho_{nn} - 2 \rho_{n\bar{n}} + \rho_{\bar{n}\bar{n}}} d. \end{aligned} \quad (35)$$

Wird weiterhin der Abstand der beschreibenden Fläche zu der durch $f'_{ac} = 0$ definierten neutralen Fläche mit d_γ und der Abstand zu der durch $\rho'_{nc} = 0$ oder $\rho'_{nc}{}^\phi = 0$ definierten neutralen Fläche mit d_μ bezeichnet, ergibt sich aus (35) mit (26)

$$\boxed{d_\gamma = \frac{f_{ac}}{a_0 f_{aa}}} \quad \text{und} \quad \boxed{d_\mu = \frac{f_{ac}^\phi - \frac{f_c}{a_0}}{a_0 f_{aa}^\phi}}. \quad (36)$$

Die Krümmungsabhängigkeit der molekularen Fläche lässt sich mit den Gleichungen (16), (17) und (20) oder alternativ mit $\bar{x} - \bar{x}' = -d$ aus einem Vergleich mit Gleichung (32) zu

$$a = a_0 (1 - d (c_1 + c_2)) \quad \text{mit} \quad d = \begin{cases} d_\gamma & \text{bei konstanter Oberflächenspannung} \\ d_\mu & \text{bei konstanten chemischen Potenzialen} \end{cases} \quad (37)$$

bestimmen.

Für einen Vergleich der Moduln bei konstanter Oberflächenspannung und konstanten chemischen Potenzialen sind die Membrankrümmungen in derselben beschreibenden Fläche zu messen. Wie in der Literatur üblich, wird hierfür die durch $\rho_{nc} = 0$ bzw. $\rho_{nc}^\phi = 0$ definierte neutrale Fläche und damit der Abstand d_μ zur beschreibenden Fläche gewählt. Ist der Abstand d zur neutralen Fläche bekannt, können die Entwicklungskoeffizienten dieser Fläche mit Hilfe der Transformationsgleichungen aus Appendix A und mit $f_a = 0$ zu

$$\begin{aligned} f'_{cc} &= f_{cc} - 2 a_0 f_{ac} d + a_0^2 f_{aa} d^2 + 2 f_c d, \\ \bar{f}'_{cc} &= \bar{f}_{cc} - 2 f_c d, \\ f'_{\phi c} &= f_{\phi c} - a_0 f_{a\phi} d \end{aligned} \quad (38)$$

berechnet und in die Biegemoduln (23) und (31) eingesetzt werden. Alle anderen Koeffizienten bleiben unverändert. Daraus ergibt sich

$$\begin{array}{rcl}
k'_0 & = & k_0 \\
k' & = & k + 2 k_0 d \\
\bar{k}' & = & \bar{k} - 2 k_0 d
\end{array} . \tag{39}$$

Die Moduln k' und \bar{k}' entsprechen demnach bis auf den Korrekturterm $\pm 2 k_0 d$ den Moduln der ursprünglichen beschreibenden Fläche in (23), (24) und (25). Die Korrektur ist auf den unterschiedlichen Ort der Krümmungsmessung zurückzuführen. Sie ergibt sich ebenso für beliebige Abstände d , wenn die Entwicklung (22) für zwei verschiedene beschreibende Flächen gleichgesetzt und die Krümmungen des gestrichenen Systems durch die Krümmungen des ungestrichenen Systems ausgedrückt werden (34). Ein Koeffizientenvergleich führt dann ebenfalls auf die Gleichungen (39). Ein Gleichsetzen der Biegeenergien ist jedoch nur für die molekularen Energien bei verschwindender Oberflächenspannung möglich, da sich die Energiedichten und die molekulare Energie bei von null verschiedenen Oberflächenspannungen anders transformieren (vgl. Appendix A). Eine analoge Rechnung für die Moduln der Helfrich-Entwicklung der Energiedichte φ ergibt

$$\begin{array}{rcl}
\kappa'_0 & = & \kappa_0 = k_0 \\
\kappa'_\mu & = & \kappa_\mu = k + 2 k_0 d_\mu \\
\bar{\kappa}' & = & \bar{\kappa} - 2 \kappa_0 d = \bar{k} - 2 k_0 d
\end{array} . \tag{40}$$

Demnach entsprechen sich der lineare und der Gaußsche Modul beider Entwicklungen. Der Biegemodul κ_μ ist für alle beschreibenden Flächen gleich und identisch mit dem Biegemodul k_μ der durch $\rho_{nc}^\phi = 0$ definierten neutralen Fläche. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei Verwendung der Energiedichte $\rho = \frac{f}{a}$ die Division durch die molekulare Fläche a den Effekt der Krümmungskorrektur für $\frac{f}{a_0}$ gerade kompensiert.

Von Safran [145] ist vorgeschlagen worden, die Transformationseigenschaft der Moduln (39) zu nutzen, um den Gaußschen Modul \bar{k} zum Verschwinden zu bringen, und so die energetischen Rechnungen zu vereinfachen. Die Qualität der quadratischen Entwicklung kann sich jedoch stark verschlechtern, wenn die Krümmung weit außerhalb der Membrangrenzen gemessen wird. In diesem Fall können kleine Krümmungsänderungen am Ort der Krümmungsmessung großen Krümmungsänderungen der physischen Membran entsprechen. Aus diesem Grund ist auch eine Interpretation der Moduln nur eingeschränkt möglich. Zum Beispiel transformiert sich die Spontankrümmung $c_0 = -\frac{k_0}{k}$ nicht wie die geometrischen Krümmungen entsprechend

$c'_i = \frac{c_i}{1 + d c_i}$, sondern, quasi entgegengesetzt, wie

$$\boxed{c'_0 = \frac{c_0}{1 - 2 d c_0}} \quad . \quad (41)$$

Der spontane Krümmungsradius $R_0 = c_0^{-1}$ kann bei amphiphilen Membranen im Bereich von einigen 10 Å liegen, und k und \bar{k} nehmen typischerweise Werte von der Größenordnung $k_B T$ an. Daher können sich sowohl für die Spontankrümmung als auch für die Moduln bereits Änderungen von 100 % ergeben, wenn d im Bereich der Membrandicke variiert wird. Die Moduln können demnach sinnvoll nur für $d \ll R_0$ transformiert werden. Bei einer Entwicklung der freien Energie in den Krümmungsradien $R_i = c_i^{-1}$ ergibt sich aus der linearen Beziehung $R'_i = R_i + d$ eine 1-zu-1-Transformation für die zugehörigen Moduln. Diese werden in dieser Arbeit in Analogie zu den Krümmungsmoduln als *Radiusmoduln* bezeichnet. Eine Entwicklung der Biegeenergie in den Radien ist nur um einen gekrümmten Referenzzustand möglich. Hierbei erweisen sich die Radiusmoduln, im Gegensatz zu den Krümmungsmoduln, jedoch als stark vom Referenzzustand abhängig (Abschnitte 4.3 und 4.4).

2.4 Bischichten

Die bisher für Monoschichten dargestellten thermodynamischen Grundlagen werden in diesem Abschnitt auf Bischichten erweitert. Diese setzen sich aus zwei Monoschichten zusammen, deren Kohlenwasserstoffketten einander zugewandt sind (Abbildung 2, S. 5). Die Flächendichte ρ der freien Energie (3) setzt sich für Bischichten additiv aus den Energiedichten der externen (E) und internen (I) Monoschicht zusammen

$$\rho = \rho^E + \rho^I = \frac{f^E}{a^E} + \frac{f^I}{a^I} \quad . \quad (42)$$

Weiterhin wird im Vektor der Teilchenanzahlen $\mathbf{N} = (N_1^E, N_2^E, N_1^I, N_2^I)$ zwischen den Molekülen der äußeren und inneren Monoschicht unterschieden, da der Molekülaustausch zwischen den Monoschichten bei geschlossenen Lipid-Membranen oberhalb des hier betrachteten Minuten- und Stundenbereiches erfolgt. Die molekulare freie Energie $f^E(a^E, a^I, \phi^E, \phi^I, \mathbf{c})$ der äußeren Monoschicht ist nun auch eine Funktion der molekularen Fläche und des Molenbruches der inneren Monoschicht und umgekehrt.

Wird eine konkrete Parametrisierung der Membranform vorgegeben, lassen sich die freie Energie und die Gleichgewichtsform der Bischicht analog zu der in Abschnitt 2.1 dargestellten Verfahrensweise bestimmen. Sollen dagegen die generellen biegeelastischen Eigenschaften einer Bischicht untersucht werden, wird, wie bei Monoschichten, die molekulare Gibbsche freie Energie g und die Dichte des großkanonischen Potenzials φ verwendet, um die biegeelastischen

Moduln zu berechnen. Eine Asymmetrie in der Zusammensetzung der beiden Monoschichten kann nur bei geschlossenen Membranformen oder in speziellen Apparaturen (black lipid membrane) aufrechterhalten werden. Die dabei auftretenden globalen Randbedingungen können dabei nicht im Rahmen einer lokalen Theorie erfasst werden. Deshalb werden für die Berechnung der biegeelastischen Moduln nur Bischichten betrachtet, die im planaren Zustand vollkommen symmetrisch und spannungsfrei sind. Mögliche dynamische Effekte werden im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik nicht berücksichtigt. So wird etwa davon ausgegangen, dass die Lage der neutralen Fläche von der Reibung zwischen den Monoschichten unabhängig ist. Dies ist auch von Seifert und Langer [155] in ihrem hydrodynamischen Ansatz für die Dispersionsrelation von flüssigkristallinen Bischichten angenommen worden.

Ein *Bischichtsegment* wird im Weiteren durch die Mittelfläche A , den Teilchenvektor \mathbf{N} und die Krümmungen der Mittelfläche \mathbf{c} definiert. Die freie Energie lässt sich wegen der angenommenen räumlichen Homogenität trivial zu

$$F(A, \mathbf{N}, \mathbf{c}) = \int_S \rho \, ds = A (\rho^E + \rho^I) = N^E f^E + N^I f^I \quad (43)$$

integrieren, wobei $N^E = N_1^E + N_2^E$ und $N^I = N_1^I + N_2^I$ die Gesamtmolekülanzahl der äußeren und inneren Monoschicht bezeichnen. Für ein so definiertes Membransegment ist wegen der Symmetrie der Bischicht die Oberflächenspannung $\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)$ in erster Ordnung konstant. Die Mittelfläche ist demnach die mit der Konstanz der Oberflächenspannung γ verbundene neutrale Fläche der Bischicht. Wird angenommen, dass jede Monoschicht eine eigene neutrale Fläche besitzt, muss beiden Monoschichten eine Fläche als unabhängige Variable zur Verfügung gestellt werden. Die freie Energie der Bischicht hat dann die Form

$$F(A^E, A^I, \mathbf{N}, \mathbf{c}) = A^E \rho^E + A^I \rho^I = N^E f^E + N^I f^I \quad (44)$$

Da die Flächen A^E und A^I bei einer konstanten Oberflächenspannung beider Monoschichten im Allgemeinen nicht übereinstimmen, ist die Integrität des durch die gemeinsame Mittelfläche A definierten Bischichtsegmentes aufgehoben (Abbildung 5, S. 23). Dies kann im Endergebnis dadurch korrigiert werden, dass die Anzahl der Moleküle in der äußeren und inneren Monoschicht durch eine Verteilungsfunktion der Segmentform angepasst wird. Für den Fall konstanter chemischer Potentiale tritt diese Schwierigkeit nicht auf, da sich hier die Anzahl der Moleküle in der externen und internen Monoschicht als Funktion der Krümmung ändert, und die Mittelfläche A als thermodynamische Variable verwendet werden kann.

Wegen der Symmetrie der Bischicht verhält sich die molekulare Fläche der inneren Monoschicht a^I in erster Ordnung der Krümmung gegensinnig zur molekularen Fläche der äußeren Monoschicht a^E . Dies gilt analog auch für die Moleküldichten. Daher ist es für die weiteren

Rechnungen ausreichend, nur die externe Monoschicht zu betrachten. Die intensiven Variablen

$$a^E = \frac{A^E}{N^E} \quad , \quad \phi^E = \frac{N_2^E}{N^E} \quad , \quad n^E = \frac{N_1^E}{A^E} \quad \text{und} \quad \bar{n}^E = \frac{N_2^E}{A^E} \quad (45)$$

sind dabei analog zu denen einer einfachen Monoschicht definiert. Für die interne Monoschicht gelten entsprechende Definitionen. Die Oberflächenspannung und die chemischen Potenziale der äußeren Monoschicht sind für die freie Energie (44) durch

$$\gamma^E = \left(\frac{\partial F}{\partial A^E} \right) = \left(\frac{\partial f^E}{\partial a^E} \right) + \frac{N^I}{N^E} \left(\frac{\partial f^I}{\partial a^E} \right) \quad (46)$$

und

$$\begin{aligned} \mu_1^E &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_1^E} \right) = \left(\frac{\partial \rho^E}{\partial n^E} \right) + \frac{A^I}{A^E} \left(\frac{\partial f^I}{\partial n^E} \right) \quad , \\ \mu_2^E &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_2^E} \right) = \left(\frac{\partial \rho^E}{\partial \bar{n}^E} \right) + \frac{A^I}{A^E} \left(\frac{\partial f^I}{\partial \bar{n}^E} \right) \end{aligned} \quad (47)$$

gegeben. Hierbei werden für $F(A^E, A^I, \mathbf{N}, \mathbf{c})$ sowie für $f^E(a^E, a^I, \phi^E, \phi^I, \mathbf{c})$ ausschließlich die natürlichen Variablen verwendet. Nachfolgend kann für den Fall einer konstanten Oberflächenspannung von einer festen Teilchenanzahl ($N^E = N^I = N$) und für den Fall konstanter chemischer Potenziale von einer festen Mittelfläche ($A^E = A^I = A$) ausgegangen werden.

Die Kopplung der Monoschichten wird über den direkten Kontakt der Kohlenwasserstoffketten und durch die elektrostatische Wechselwirkung vermittelt. Die elektrostatische Kopplung kann für amphiphile Membranen im Allgemeinen vernachlässigt werden (Abschnitt 6.1.4), jedoch ist die Kopplung der Ketten durchaus wichtig (Abschnitt 5.3). In dieser Arbeit werden nur Moleküle mit identischen Kohlenwasserstoffketten betrachtet, deren freie Energie zudem von den Molenbrüchen ϕ^E und ϕ^I unabhängig ist. Es ist daher ausreichend, die Kopplung für einkomponentige Bischichten zu untersuchen. Um eine übersichtliche Notation zu gewährleisten, wird $a = a^E$ und $\hat{a} = a^I$ sowie $n = n^E$ und $\hat{n} = n^I$ gesetzt. Die molekularen freien Energien $f^E(a, \hat{a}, \mathbf{c})$ und $f^I(\hat{a}, a, \mathbf{c})$ sowie die Energiedichten $\rho^E(n, \hat{n}, \mathbf{c})$ und $\rho^I(\hat{n}, n, \mathbf{c})$ werden analog zu den Taylorreihen in (7) und (8) entwickelt (Appendix A). Daraus ergibt sich für die Oberflächenspannung (46) und das chemische Potenzial (47) der externen Monoschicht

$$\begin{aligned} \gamma^E &= (f_a + f_{\hat{a}}) + (f_{aa} + f_{a\hat{a}})(a - a_0) + 2f_{a\hat{a}}(\hat{a} - a_0) + (f_{ac} - f_{\hat{a}c})(c_1 + c_2) \quad , \\ \mu_1^E &= (\rho_n + \rho_{\hat{n}}) + (\rho_{nn} + \rho_{n\hat{n}})(n - n_0) + 2\rho_{n\hat{n}}(\hat{n} - n_0) + (\rho_{nc} - \rho_{\hat{n}c})(c_1 + c_2) \quad . \end{aligned} \quad (48)$$

Die Symmetrie der Bischicht ist hierbei in der Notation berücksichtigt worden, es gilt zum Beispiel $\left(\frac{\partial^2 f^I}{\partial a \partial c_1} \right)_{\mathbf{p}_0} = - \left(\frac{\partial^2 f^E}{\partial \hat{a} \partial c_1} \right)_{\mathbf{p}_0} = -f_{\hat{a}c}$. Die molekulare Gleichgewichtsfläche a_0 wird aus der Gleichung $f_a^{\hat{a}} = f_a + f_{\hat{a}} = 0$ bestimmt. Wie bei Monoschichten folgt aus $\gamma^E = f_a + f_{\hat{a}}$ und

der Symmetrie der Bischicht für die externe und interne molekulare Fläche

$$a^{E/I} = a_0 \pm a_c (c_1 + c_2) \quad \text{mit} \quad a_c = - \frac{f_{ac} - f_{\hat{a}c}}{f_{aa} - 2 f_{a\hat{a}} + f_{\hat{a}\hat{a}}} \quad (49)$$

und entsprechend aus $\mu_1^E = \rho_n + \rho_{\bar{n}}$ für die Moleküldichten

$$n^{E/I} = n_0 \pm n_c (c_1 + c_2) \quad \text{mit} \quad n_c = - \frac{\rho_{nc} - \rho_{\hat{n}c}}{\rho_{nn} - 2 \rho_{n\hat{n}} + \rho_{\hat{n}\hat{n}}} \quad (50)$$

Aus Symmetriegründen ist es ausreichend, nur die Biegemomente der äußeren Monoschicht

$$\begin{aligned} \kappa_i^E &= \left(\frac{\partial g^E}{\partial c_1} \right) = f_c + (f_{cc} + (f_{ac} - f_{\hat{a}c}) a_c)(c_1 + c_2) + \bar{f}_{cc} c_2 \quad , \\ \frac{\kappa_i^E}{a^E} &= \left(\frac{\partial \varphi^E}{\partial c_1} \right) = \rho_c + (\rho_{cc} + (\rho_{nc} - \rho_{\hat{n}c}) n_c)(c_1 + c_2) + \bar{\rho}_{cc} c_2 \end{aligned} \quad (51)$$

zu betrachten. Für die molekulare Gibbsche freie Energie gilt $g = g^E + g^I = 2 \mu_1^E$ und für die Flächendichte des großkanonischen Potenzials $\varphi = \varphi^E + \varphi^I = 2 \gamma^E$. Die entsprechenden Differenziale lauten $\delta g = -(a^E + a^I) \delta \gamma^E + \boldsymbol{\kappa} \cdot \delta \mathbf{c}$ und $\delta \varphi = -(n^E + n^I) \delta \mu_1^E + (n^E + n^I) \boldsymbol{\kappa} \cdot \delta \mathbf{c}$.

Die molekulare Gibbsche freie Energie $g = g^E + g^I$ entspricht einem Bischichtsegment mit je einem Molekül in der äußeren und inneren Monoschicht, deren Mittelflächen a^E und a^I sich im gekrümmten Zustand voneinander unterscheiden (Abbildung 5, links). Um eine bessere Näherung des ursprünglichen Bischichtsegmentes mit der gemeinsamen Mittelfläche A zu erreichen, kann die Anzahl der Moleküle in der äußeren Schicht so erhöht und in der inneren Schicht so vermindert werden, dass die von den Molekülen in der Bischichtmitte eingenommenen Flächen $N^E a^E$ und $N^I a^I$ in erster Ordnung übereinstimmen (Abbildung 5, rechts). Für symmetrische Bischichten gilt dabei wegen (49)

$$N^{E/I} = N \left(1 \mp \frac{a_c}{a_0} (c_1 + c_2) \right) = N \chi^{E/I} \quad (52)$$

Da die Krümmungsabhängigkeit der molekularen Flächen nur in erster Ordnung bekannt ist, ist es im Rahmen der Thermodynamik zweiter Ordnung nicht möglich, die Molekülanzahl so zu bestimmen, dass die Flächen $N^E a^E$ und $N^I a^I$ in der Membranmitte bis in zweiter Ordnung übereinstimmen. Analog kann bei der Betrachtung von Energiedichten die Größe der Mittelfläche A nicht so bestimmt werden, dass die Gesamtmolekülanzahl $A(n^E + n^I)$ in zweiter Ordnung der Krümmung konstant ist.

Mit Hilfe der Verteilungsfunktionen $\chi^{E/I}$ aus (52) wird die molekulare Gibbsche freie Energie des Bischichtsegmentes im Folgenden als

$$g = \chi^E g^E + \chi^I g^I \quad (53)$$

definiert. Die entsprechende Definition $\varphi_a = \chi^E a^E \varphi^E + \chi^I a^I \varphi^I$ für die molekularen Energien $a^{E/I} \varphi^{E/I}$ führt wegen des Verschwindens der konstanten Terme $\varphi_0^{E/I} = 2 \gamma_0^{E/I}$ auf dieselben

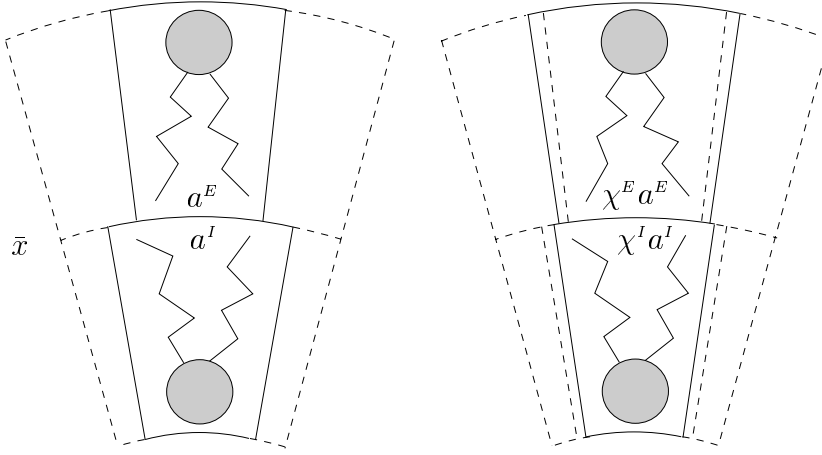


Abb. 5: Bischichtsegment aus je einem Molekül der externen und internen Monoschicht (links) und Bischichtsegment aus χ^E externen und χ^I internen Molekülen (rechts). Die Verteilungsfunktionen $\chi^{E/I}$ werden so bestimmt, dass die von den Molekülen der äußeren und inneren Monoschicht jeweils in der Bischichtmitte eingenommenen Flächen $\chi^E a^E$ und $\chi^I a^I$ in erster Ordnung der Krümmung übereinstimmen.

Ergebnisse wie bei einer direkten Verwendung der Flächendichte $\varphi = \varphi^E + \varphi^I$. Für die Biegeenergien $e_b = \frac{g - g_0}{a_0}$ mit g aus (53) und $e_b = \varphi$ gilt

$$e_b = \frac{1}{2} k (c_1 + c_2)^2 + \bar{k} c_1 c_2, \quad (54)$$

wobei der Biegemodul bei konstanter Oberflächenspannung durch

$$k_\gamma = \frac{2}{a_0} \left(f_{cc} - \frac{f_{ac}^2}{f_{aa}} + 2 \frac{f_{ac} f_c}{a_0 f_{aa}} \right) \quad (55)$$

und für eine einkomponentige Bischicht bei konstantem chemischen Potenzial durch

$$k_\mu = \frac{2}{a_0} \left(f_{cc} - \frac{f_{ac}^2}{f_{aa}} - \frac{f_c^2}{a_0^2 f_{aa}} + 2 \frac{f_{ac} f_c}{a_0 f_{aa}} \right) \quad (56)$$

mit

$$f_{ac}^{\hat{a}} = f_{ac} - f_{\hat{a}c}, \quad f_{aa}^{\hat{a}} = f_{aa} - 2 f_{a\hat{a}} + f_{\hat{a}\hat{a}} \quad \text{und} \quad f_{aa}^{\hat{a}\hat{a}} = f_{aa}^{\hat{a}} + 4 \frac{f_{\hat{a}}}{a_0} \quad (57)$$

gegeben ist. Für den Gaußschen Modul gilt

$$\bar{k} = \frac{2 \bar{f}_{cc}}{a_0}. \quad (58)$$

Der Unterschied zwischen dem Modul bei konstanter Oberflächenspannung und konstantem chemischen Potenzial entspricht bei Vernachlässigung der Kopplung dem Unterschied bei Monoschichten (24,25). Jedoch ist jetzt der Modul bei konstantem chemischen Potenzial kleiner als der Modul bei konstanter Oberflächenspannung. Dies ist allein auf die Wirkung der Verteilungsfunktionen $\chi^{E/I}$ zurückzuführen. Ein Vergleich mit dem Abstand d_γ in (36) zeigt, dass die Verteilungsfunktion χ^E die Biegemoduln der externen Monoschicht in die externe neutrale Fläche ($f_{ac} = 0$) transformiert, denn mit $k_0^E = \frac{f_c}{a_0} = -k_0^I$ und (39) gilt $k = 2(k^E + 2k_0^E d_\gamma)$. Ein wichtiger Unterschied zu den Moduln einfacher Monoschichten ist daher, dass sich der Gaußsche Modul bei Bischen auf die Bischenmitte, der entsprechende Modul für Monoschichten aber auf die neutrale Fläche der Monoschicht bezieht, wobei der Unterschied mit wachsender Spontankrümmung der Monoschichten zunimmt.

Unter der Voraussetzung, dass die molekulare freie Energie $f^E(a, \hat{a}, \phi, \mathbf{c})$ nicht vom Molenbruch $\hat{\phi}$ der internen Monoschicht abhängt und die Zusammensetzung ϕ die Kopplung der Monoschichten nicht beeinflusst ($f_{\hat{a}\phi} = 0$), lässt sich der Kopplungsanteil für zweikomponentige Bischen einfach in die bisherigen Rechnungen integrieren. Dabei ergeben sich für den Modul bei konstanter Oberflächenspannung k_γ und den Gaußschen Modul \bar{k} gegenüber (55) und (58) keine weiteren Änderungen. Der Modul k_μ bei konstanten chemischen Potenzialen kann aus dem Biegemoment (18) der Energiedichte φ für einfache Monoschichten gewonnen werden. Dabei ist lediglich f_{ac} durch $f_{ac}^{\hat{a}}$ und f_{aa} durch $f_{aa}^{\hat{a}\hat{a}}$ zu ersetzen (57). Unter den eingangs genannten Voraussetzungen gilt damit für zweikomponentige Bischen bei konstanten chemischen Potenzialen

$$k_\mu = \frac{2}{a_0} \left(f_{cc} - \frac{f_{ac}^{\hat{a}\phi 2}}{f_{aa}^{\hat{a}\phi}} - \frac{f_c^2}{a_0^2 f_{aa}^{\hat{a}\phi}} - \frac{f_{\phi c}^2}{f_{\phi\phi}} + 2 \frac{f_{ac}^{\hat{a}\phi} f_c}{a_0 f_{aa}^{\hat{a}\phi}} \right) \quad (59)$$

mit

$$f_{ac}^{\hat{a}\phi} = f_{ac}^{\hat{a}} - \frac{f_{a\phi} f_{\phi c}}{f_{\phi\phi}} \quad \text{und} \quad f_{aa}^{\hat{a}\phi} = f_{aa}^{\hat{a}\hat{a}} - \frac{f_{a\phi}^2}{f_{\phi\phi}} \quad (60)$$

entsprechend der Definitionen von f_{ac}^ϕ und f_{aa}^ϕ in (25).

Die Darstellung der thermodynamischen Grundlagen ist an dieser Stelle im Wesentlichen abgeschlossen. Jedoch kann die kontinuumsmechanische Herangehensweise zu einem besseren Verständnis der Membranelastizität führen. Ferner dient sie dazu, in die Wechselwirkungen der Membran mit der Umgebung einzuführen.

3 Kontinuumsmechanische Beschreibungsweise

Einen tiefergehenden Einblick in die physikalischen Grundlagen der Membranelastizität bietet die kontinuumsmechanische Beschreibungsweise. Im folgenden Abschnitt werden daher auf dem Spannungstensor der Membran basierende Integralausdrücke für den elastischen Anteil der freien Energie hergeleitet. Es erscheint dabei in diesem Kontext ausreichend, einkomponentige Monoschichten zu betrachten.

3.1 Die Entwicklungskoeffizienten der freien Energie

Es wird im Weiteren davon ausgegangen, dass die Achsen der amphiphilen Moleküle parallel zur Membrannormalen ausgerichtet sind und somit keinen Neigungswinkel (*tilt*) [76, 148, 58, 71, 120] aufweisen. Dies setzt im Allgemeinen voraus, dass die Membran homogen gekrümmt ist und sich die Moleküle in der flüssig-kristallinen Phase befinden. Bei hoch geladenen Lipiden kann es jedoch auch unter diesen Bedingungen zu einer Neigung der Moleküle kommen [87]. Bei verschwindender oder vernachlässigbarer Achsenneigung können amphiphile Membranen als laterale Flüssigkeiten betrachtet werden, bei denen nur die Diagonalkomponenten des Spannungstensors $\sigma_1^1 = \sigma_2^2 = -\pi_{\parallel}$ und $\sigma_3^3 = -\pi_{\perp}$ von null verschieden sind [16, 123]. In der Kontinuumsmechanik ist das Differenzial der molekularen elastischen freien Energie durch $\delta f = \int_{\nu} \sigma_i^k \delta u_k^i dv$ gegeben [104, 105], wobei sich das Integral über das molekulare Volumen ν erstreckt. Die Koeffizienten σ_i^k und u_k^i bezeichnen die ko-kontra-varianten Komponenten des Spannungs- und Verschiebungstensors (Appendix B). Über doppelte Indizes wird entsprechend der Einstein-Konvention summiert. Bei amphiphilen Membranen kann lokale Inkompressibilität und damit $\delta u_3^3 = -(\delta u_1^1 + \delta u_2^2) = -\frac{\delta a(x, a, \mathbf{c})}{a(x, a, \mathbf{c})}$ vorausgesetzt werden. Daher gilt

$$\delta f = - \int_{x^I}^{x^E} \left(\pi_{\parallel}(x, a, \mathbf{c}) - \pi_{\perp}(x, a, \mathbf{c}) \right) \delta a(x, a, \mathbf{c}) dx \quad . \quad (61)$$

Für die weitere Diskussion ist es vorteilhaft, zunächst die Variation von $a(x, a, \mathbf{c})$ in x zu separieren. Mit der Definitionsgleichung der molekularen Fläche (32) folgt

$$\begin{aligned} \delta a(x, a, \mathbf{c}) &= \delta a(x, a, \mathbf{c}) \Big|_x + a_x(x, a, \mathbf{c}) \delta x(x, a, \mathbf{c}) \\ &= \delta a(x, a, \mathbf{c}) \Big|_x + h(x, \mathbf{c}) a(x, a, \mathbf{c}) \delta x(x, a, \mathbf{c}) \quad , \end{aligned} \quad (62)$$

wobei $a_x(x, a, \mathbf{c})$ die Ableitung von $a(x, a, \mathbf{c})$ nach x bezeichnet. Die Summe der Hauptkrümmungen am Ort x ist durch

$$h(x, \mathbf{c}) = c_1(x, c_1) + c_2(x, c_2) = \frac{a_x(x, a, \mathbf{c})}{a(x, a, \mathbf{c})} \quad (63)$$

gegeben (34). Im mechanischen Gleichgewicht gilt wegen der Divergenzfreiheit des Spannungs-

tensors (Appendix B) weiterhin

$$\left(\pi_{\parallel}(x, a, \mathbf{c}) - \pi_{\perp}(x, a, \mathbf{c}) \right) h(x, \mathbf{c}) = \frac{\partial \pi_{\perp}(x, a, \mathbf{c})}{\partial x} . \quad (64)$$

Damit folgt unter Verwendung von (62) und (64) für das Integral (61)

$$\delta f = - \int_{x^I}^{x^E} \frac{\partial \pi_{\perp}(x, a, \mathbf{c})}{\partial x} a(x, a, \mathbf{c}) \delta x(x, a, \mathbf{c}) dx . \quad (65)$$

Nach einer partiellen Integration ergibt sich mit $p^{E/I} = \pi_{\perp}(x^{E/I}, a, \mathbf{c})$ sowie $a^{E/I} = a(x^{E/I}, a, \mathbf{c})$ und $\delta x^{E/I}(a, c) = \delta x(x^{E/I}, a, \mathbf{c})$ schließlich

$$\delta f = - \int_{x^I}^{x^E} \pi_{\parallel}(x, a, \mathbf{c}) \delta a(x, a, \mathbf{c}) \Big|_x dx - p^E a^E \delta x^E(a, \mathbf{c}) + p^I a^I \delta x^I(a, \mathbf{c}) , \quad (66)$$

wobei die Variation $\delta x(x, a, \mathbf{c})$ entsprechend

$$a(x, a, c) \delta x(x, a, \mathbf{c}) = - \int_{\bar{x}}^x \delta a(\tilde{x}, a, \mathbf{c}) \Big|_x d\tilde{x} \quad (67)$$

über die Erhaltung der molekularen Teilvolumina

$$\nu_{\bar{x}}(x, a, \mathbf{c}) = \int_{\bar{x}}^x a(\tilde{x}, a, \mathbf{c}) d\tilde{x} \quad (68)$$

ersetzt wird. Der Ort der beschreibenden Fläche ist dabei nach Voraussetzung der einzige raumfeste Punkt der Membran ($\delta x(\bar{x}, a, \mathbf{c}) = 0$, Abschnitt 2.1).

Die dargestellte Herleitung des Differenzials (66) folgt im Wesentlichen der Arbeit von May [119], in denen die aus (66) folgenden Integralausdrücke für die elastischen Konstanten f_{aa}, f_c, f_{cc} und \bar{f}_{cc} unter der Voraussetzung $p^E = p^I = 0$ und unter Verwendung der Ergebnisse von Kozlov et al. [96, 95] berechnet werden. Eine alternative Herleitung ergibt sich aus der Überlegung, dass im kräftefreien Zustand, d.h. bei verschwindender Divergenz des Spannungstensors, die Arbeit der inneren elastischen Verformung (Volumenintegral) der Arbeit entspricht, die die Umgebung an der Membran verrichtet (Oberflächenintegral). Mathematisch folgt sie aus der Identität $\oint_s \sigma_i^k \delta u^i ds_k = \int_v \sigma_{i;k}^k \delta u^i dv + \int_v \sigma_i^k \delta u_k^i dv$ mit $\text{div}(\sigma)_i = \sigma_{i;k}^k = 0$ (Appendix B). Damit kann das Volumenintegral (61) direkt in das Oberflächenintegral (66) überführt werden. Wegen des Skalarproduktes des vektoriellen Flächenelementes $d\mathbf{s}$ mit dem Verschiebungsvektor $\delta \mathbf{u}$ entfällt hierbei das Differenzial der Verschiebung $\delta u_3 = \delta x$. Wird das Differenzial δf in der Form als Oberflächenintegral (66) verwendet, ist zu beachten, dass hier nur die krümmungs- und flächenabhängige Volumenarbeit der Umgebung eingeht, nicht jedoch die Volumenarbeit, die durch eine Lageänderung der beschreibenden Fläche im Raum geleistet wird. Diese lässt sich erst durch die Betrachtung der gesamten Membran vollständig erfassen (Abschnitt 4.4).

Nachfolgend werden die Entwicklungskoeffizienten der molekularen freien Energie (7) in kontinuumsmechanischer Form dargestellt. Dies erfolgt zum besseren Vergleich parallel für die

in der Membran gespeicherte elastische Energie (61) und die von außen geleistete Arbeit (66). Um von (61) und (66) zum Differenzial

$$\delta f = \gamma \delta a + \boldsymbol{\kappa} \cdot \delta \mathbf{c} \quad (69)$$

zu gelangen, müssen zunächst die Differenziale $\delta a(x, a, \mathbf{c})$ und $\delta a(x, a, \mathbf{c})|_x$ sowie $\delta x(x, a, \mathbf{c})$ und $\delta x^E(a, \mathbf{c})$ ($\delta x^I(a, \mathbf{c})$) in a und \mathbf{c} entwickelt werden

$$\begin{aligned} \delta a(x, a, \mathbf{c}) &= a_a(x, a, \mathbf{c}) \delta a + a_{\mathbf{c}}(x, a, \mathbf{c}) \cdot \delta \mathbf{c} \quad , \\ \delta a(x, a, \mathbf{c})|_x &= a_a(x, a, \mathbf{c})|_x \delta a + a_{\mathbf{c}}(x, a, \mathbf{c})|_x \cdot \delta \mathbf{c} \quad , \\ \delta x(x, a, \mathbf{c}) &= x_a(x, a, \mathbf{c}) \delta a + x_{\mathbf{c}}(x, a, \mathbf{c}) \cdot \delta \mathbf{c} \quad , \\ \delta x^E(a, \mathbf{c}) &= x_a^E(a, \mathbf{c}) \delta a + x_{\mathbf{c}}^E(a, \mathbf{c}) \cdot \delta \mathbf{c} \quad , \end{aligned} \quad (70)$$

wobei die Ableitungen der molekularen Fläche (32) nach a und \mathbf{c} durch

$$\begin{aligned} a_a(x, a, \mathbf{c}) &= q(x, \mathbf{c}) + a q_x(x, \mathbf{c}) x_a(x, a, \mathbf{c}) \quad , \quad a_a(x, a, \mathbf{c})|_x = q(x, \mathbf{c}) \quad , \\ a_{\mathbf{c}}(x, a, \mathbf{c}) &= a q_{\mathbf{c}}(x, \mathbf{c}) + a q_x(x, \mathbf{c}) x_{\mathbf{c}}(x, a, \mathbf{c}) \quad , \quad a_{\mathbf{c}}(x, a, \mathbf{c})|_x = a q_{\mathbf{c}}(x, \mathbf{c}) \end{aligned} \quad (71)$$

gegeben sind. Mit der Differenz $\Delta\pi(x, a, \mathbf{c}) = \pi_{\parallel}(x, a, \mathbf{c}) - \pi_{\perp}(x, a, \mathbf{c})$ zwischen dem lateralen und vertikalen Druck folgt aus (61) und (66)

$$\begin{aligned} \gamma &= - \int_{x^I}^{x^E} \Delta\pi(x, a, \mathbf{c}) a_a(x, a, \mathbf{c}) dx \\ &= - \int_{x^I}^{x^E} \pi_{\parallel}(x, a, \mathbf{c}) a_a(x, a, \mathbf{c})|_x dx - p^E a^E x_a(x^E, a, \mathbf{c}) + p^I a^I x_a(x^I, a, \mathbf{c}) \quad , \\ \kappa_i &= - \int_{x^I}^{x^E} \Delta\pi(x, a, \mathbf{c}) a_{c_i}(x, a, \mathbf{c}) dx \\ &= - \int_{x^I}^{x^E} \pi_{\parallel}(x, a, \mathbf{c}) a_{c_i}(x, a, \mathbf{c})|_x dx - p^E a^E x_{c_i}(x^E, a, \mathbf{c}) + p^I a^I x_{c_i}(x^I, a, \mathbf{c}) \quad . \end{aligned} \quad (72)$$

Die Ableitungen der vertikalen Verschiebung $\delta x(x, a, \mathbf{c})$ werden wegen der Entwicklung um den planaren Zustand nur bis in erster Ordnung benötigt. Sie lassen sich aus (67) zu

$$x_a = - \frac{x - \bar{x}}{a_0} \quad \text{und} \quad x_c = - \frac{1}{2} (x - \bar{x})^2 \quad (73)$$

bestimmen. Die externe (interne) Integrationsgrenze wird als Funktion von a und \mathbf{c} bis in zweiter Ordnung aus dem Erhalt der Teilvolumina (68) berechnet, wobei die Notation analog zu der in (7) gewählt ist

$$\begin{aligned} x_a^E &= - \frac{x^E - \bar{x}}{a_0} \quad , \quad x_c^E = - \frac{1}{2} (x^E - \bar{x})^2 \quad , \\ x_{aa}^E &= - \frac{2}{a_0} x_a^E \quad , \quad x_{cc}^E = - 2 (x^E - \bar{x}) x_c^E \quad , \\ x_{ac}^E &= \frac{(x^E - \bar{x})^2}{a_0} \quad , \quad \bar{x}_{cc} = - \frac{1}{3} (x^E - \bar{x})^3 \quad . \end{aligned} \quad (74)$$

Am äußeren (inneren) Membranrand wird ein stetiger Übergang zum isotropen Lösungsmittel und damit die Gleichheit von lateralem und vertikalem Druck angenommen. Wegen der generalisierten Laplace-Gleichung (77) müssen der externe und interne Druck für eine planare Membran entsprechend $p_0 = p^E = p^I$ übereinstimmen. Damit ergeben sich aus (72), (73) und (74) die Entwicklungskoeffizienten der molekularen freien Energie (7) zu

$$\begin{aligned}
f_a &= -\int_{x^I}^{x^E} \Delta\pi_0(x) dx &= -\int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel 0}(x) - p_0) dx \quad , \\
f_{aa} &= -\int_{x^I}^{x^E} \Delta\pi_a(x) dx &= -\int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel a}(x) - p_a) dx \quad , \\
f_c &= -a_0 \int_{x^I}^{x^E} \Delta\pi_0(x)(x - \bar{x}) dx &= -a_0 \int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel 0}(x) - p_0)(x - \bar{x}) dx \quad , \\
f_{cc} &= -a_0 \int_{x^I}^{x^E} \Delta\pi_c(x)(x - \bar{x}) dx - \frac{1}{2} \bar{f}_{cc} &= -a_0 \int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel c}(x) - p_c^{EI}(x))(x - \bar{x}) dx \\
\bar{f}_{cc} &= -a_0 \int_{x^I}^{x^E} \Delta\pi_0(x)(x - \bar{x})^2 dx &= -a_0 \int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel 0}(x) - p_0)(x - \bar{x})^2 dx \quad , \\
f_{ac} &= -a_0 \int_{x^I}^{x^E} \Delta\pi_a(x)(x - \bar{x}) dx + \frac{f_c}{a_0} &= -a_0 \int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel a}(x) - p_a)(x - \bar{x}) dx + \frac{f_c}{a_0} \quad , \\
&= -\int_{x^I}^{x^E} \Delta\pi_c(x) dx &= -\int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel c}(x) - p_c^{EI}(x)) dx + \frac{f_c}{a_0} \quad ,
\end{aligned}$$

(75)

wobei $\Delta\pi_0(x) = \Delta\pi(x, a_0, \mathbf{0})$ sowie $\pi_{\parallel 0}(x) = \pi_{\parallel}(x, a_0, \mathbf{0})$ gesetzt ist. Die Subskripte a und c kennzeichnen die Ableitungen nach der molekularen Fläche und der Krümmung. Ferner gilt

$$p_c^{EI} = \begin{cases} p_c^E & \text{für } x \geq \bar{x} \\ p_c^I & \text{für } x < \bar{x} \end{cases} . \quad (76)$$

Dabei ist ohne Einschränkung $x^I \leq \bar{x} \leq x^E$ vorausgesetzt. Für den Kopplungsterm f_{ac} lassen sich wegen der Vertauschbarkeit der Ableitungen zwei Integralausdrücke angeben (Integrabilitätsbedingung). Der Summand \bar{f}_{cc} in der Gleichung für f_{cc} in (75) (4. Gleichung, links) erscheint wegen der ausschließlichen Verwendung des Differenzials (66) in der Literatur bisher nicht. Er resultiert aus der inneren vertikalen Verschiebung $\delta x(x, a, \mathbf{c})$ bei Inkompressibilität (67, 73). Dieser Term lässt sich gut in den Modellrechnungen in Abschnitt (4) verifizieren, die dort mit und ohne Inkompressibilitätsannahme durchgeführt werden. Auf der rechten Seite von (75) stimmen die Koeffizienten f_a , f_c und \bar{f}_{cc} für $\bar{x} = 0$ mit den von Kozlov et al. [96, 95] angegebenen Ausdrücken überein. Für die neutrale Fläche ergibt sich unter der Voraussetzung

$p^E = p^I = 0$ eine Übereinstimmung der rechtsseitigen Formeln für f_c , f_{cc} und \bar{f}_{cc} mit den aus der Literatur [78, 80, 81, 96, 95, 163, 119, 118, 145] bekannten Integralausdrücken für die biegeelastischen Moduln.

In dem nun folgenden Abschnitt wird kurz auf die generalisierte Laplace-Gleichung eingegangen, die im mechanischen Gleichgewicht erfüllt sein muss. Sie erlaubt es, die Wechselwirkungen der Membran mit der Umgebung besser zu verstehen.

3.2 Die generalisierte Laplace-Gleichung

In Appendix B wird aus der Divergenzfreiheit des Spannungstensors im mechanischen Gleichgewicht die *generalisierte Laplace-Gleichung*

$$p^E - p^I = \int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel}(x) - p^{EI}(x)) (c_1 + c_2 + 2(x - \bar{x}) c_1 c_2) dx \quad (77)$$

hergeleitet. Hier gilt $p^{EI}(x) = p^E$ für $x \geq \bar{x}$ und $p^{EI}(x) = p^I$ für $x < \bar{x}$, wobei wieder ohne Einschränkung $x^I \leq \bar{x} \leq x^E$ vorausgesetzt ist. Aus Gleichung (77) ist ersichtlich, dass der Innendruck und der Außendruck für eine planare Membran übereinstimmen muss. Wird der äußere und innere Druck entsprechend

$$p^{E/I} = p_0 + p_c^{E/I} (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} p_{cc}^{E/I} (c_1 + c_2)^2 + \bar{p}_{cc}^{E/I} c_1 c_2 \quad (78)$$

entwickelt und in die generalisierte Laplace-Gleichung eingesetzt, folgt aus den Ableitungen von (77) und einem Vergleich mit den Integralausdrücken für f_a , f_c und f_{ac} in (75)

$$\begin{aligned} p_c^E - p_c^I &= \int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel 0}(x) - p_0) dx &= -f_a \quad , \\ p_{cc}^E - p_{cc}^I &= 2 \int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel c}(x) - p_c^{EI}(x)) dx &= -2 \left(f_{ac} - \frac{f_c}{a_0} \right) \quad , \\ \bar{p}_{cc}^E - \bar{p}_{cc}^I &= 2 \int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel 0}(x) - p_0)(x - \bar{x}) dx &= -2 \frac{f_c}{a_0} = 2 k c_0 \quad . \end{aligned} \quad (79)$$

Für planar spannungsfreie Membranen mit $f_a = 0$ stimmen demnach die Druckänderungen auf beiden Seiten der Membran in erster Ordnung überein. Für symmetrische Membranen gilt dabei $p_c^E = -p_c^I = 0$. In der durch $\rho_{nc} = f_c - a_0 f_{ac} = 0$ definierten neutralen Fläche stimmen bei einer Zylinderkrümmung die Druckänderungen auf beiden Membranseiten auch in zweiter Ordnung überein. Für eine Kugel- oder eine Sattelkrümmung ($c_1 = \pm c_2$) ergibt sich hier eine

Differenz von $\pm (\bar{p}_{cc}^E - \bar{p}_{cc}^I) = \pm 2 k c_0$ zwischen den Entwicklungskoeffizienten zweiter Ordnung. Bei Membranen mit einer nicht verschwindenden Spontankrümmung muss sich demnach der Druck auf mindestens einer Seite der Membran mit der Krümmung ändern. Für $k = 3 k_B T$ und Krümmungsradien von $c_0^{-1} = c^{-1} = 50 \text{ \AA}$ ergibt sich bei einem konstanten Außendruck eine Druckänderung von 2 bar auf der Innenseite der Membran. Ein solcher Druckunterschied kann nur dann auftreten, wenn das innere Volumen nicht mit einem Fluidreservoir auf atmosphärischem Druckniveau in Verbindung steht. Deshalb lässt sich schlussfolgern, dass die sogenannten *kubischen Phasen*, die in der Literatur durch Minimalflächen ($c_1 + c_2 = 0$) beschrieben werden [28, 143, 152], nur unter Bedingungen existieren können, in denen die Spontankrümmung sehr klein oder die Öl- bzw. Wasserphase vollständig solubilisiert und somit keine Überschussphase als Reservoir vorhanden ist. In der Tat scheinen kubische Phasen experimentell nur bei einer relativen Verknappung der Öl- oder Wasserphase aufzutreten [39]. Dies hat sich auch bei eigens zu diesem Zweck von Richter [141] mit dem Monoacylglycerol Monoolein durchgeführten Versuchen gezeigt. Demgegenüber untersuchen jedoch Lade und Krawietz [102] das Auftreten von bikontinuierlichen Strukturen bei gleichzeitigem Öl- und Wasserüberschuss mit einem nichtquadratischen Modellansatz ohne dabei Druckunterschiede zu berücksichtigen. Phasenübergänge zwischen den verschiedenen räumlichen Strukturen amphiphiler Systeme werden mit einer Änderung des Verhältnisses der Moduln k und \bar{k} begründet [78, 135, 64] oder im Rahmen des von Israelachvili [86] eingeführten Packungsparameters diskutiert [165, 4]. Um den Einfluss der Druckverhältnisse auf das Phasenverhalten besser quantifizieren zu können, wäre es sinnvoll, ein Gesamtsystem mit ortsabhängigen Krümmungen und definiertem innerseitigen Volumen zu betrachten, da die hier dargestellten Überlegungen streng nur für Membranen mit räumlich konstanten Krümmungen gelten. Ferner kommt es bei Druckunterschieden auch zu Änderungen der Membranspannung, die ebenfalls nur bei einer Betrachtung des Gesamtsystems exakt zu fassen sind.

Eine weitere Einschränkung der bisherigen Überlegungen ergibt sich dadurch, dass das Biegemoment, das notwendig ist, um eine Membran mit einer von null verschiedenen Spontankrümmung im planaren Zustand zu halten, nicht durch eine transmembrane Druckdifferenz aufgebracht werden kann (77). Der vollständig planare Zustand als Ausgangspunkt für eine Sattelkrümmung ist für Monoschichten unter realen Bedingungen daher kaum erreichbar. Selbst eine in einer Langmuir-Filmwaage an der Wasseroberfläche gespreitete Monoschicht kann nicht exakt planar sein. Der Einfluss der Druckdifferenz auf den tatsächlichen Gleichgewichtszustand einer Membran ist Gegenstand eines im Rahmen des folgenden Kapitels dargestellten Beispiels zu hexagonalen Phasen (Abschnitt 4.4).

4 Beispiele

Die bisherigen theoretischen Überlegungen sollen in diesem Kapitel anhand einiger Beispiele veranschaulicht werden. Dazu wird ein einfaches molekulares Modell verwendet, dass nachfolgend erläutert wird. Für alle analytischen und numerischen Rechnungen ist das Computer-Algebra-Programm MATHEMATICA [176] verwendet worden.

4.1 Das molekulare Modell

Das Beispielmolekül für die molekulare freie Energie kombiniert das Opposing-Forces-Modell von Israelachvili [86] für die Öl-Wasser Grenzschicht und die Kopfgruppen mit einem Kettenterm, der auf einen Skalierungsansatz für Polymere von de Gennes [40, 119] zurückgeht (Abschnitt 5.1). Es basiert auf der Annahme, dass sich die Energie eines Moleküls durch drei effektive Wechselwirkungsflächen in Höhe der Öl-Wasser-Grenzschicht (x_i), der Kopfgruppen (x_h) und der Kohlenwasserstoffketten (x_c) beschreiben lässt (Abbildung 6).

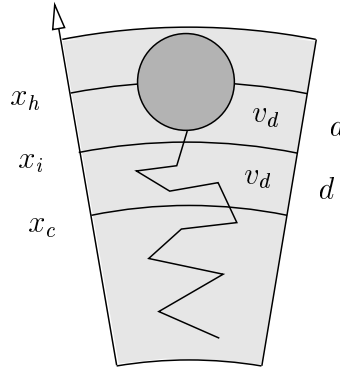


Abb. 6: Amphiphiles Molekül mit effektiven Wechselwirkungsflächen in Höhe der Öl-Wasser-Grenzschicht (x_i), der Kopfgruppen (x_h) und der Kohlenwasserstoffketten (x_c). Vereinfachte Modelle mit konstantem Abstand d bzw. konstantem Volumen v_d zwischen den Wechselwirkungsflächen.

Die Grenzflächenenergie steigt für das Modell linear mit der Zunahme der molekularen Fläche an, während gleichzeitig die Energie der sich untereinander gegenseitig abstoßenden Kopfgruppen- und Kohlenwasserstoffketten sinkt. Dadurch ergibt sich für die planare Membran ein Energieminimum bei der Gleichgewichtsfläche a_0 . In Abbildung 7 ist ein typischer Verlauf der freien Energie als Funktion der molekularen Fläche dargestellt. Der hier verwendete Modellansatz hat die Form

$$f = \tilde{\gamma} a(x_i, a, \mathbf{c}) + \frac{\tilde{\gamma} B^2 \varepsilon}{a(x_h, a, \mathbf{c})} + \frac{\tilde{\gamma} B^3 (1 - \varepsilon)}{2 a(x_c, a, \mathbf{c})^2} \quad , \quad (80)$$

wobei $\tilde{\gamma} = 0.12 \frac{k_B T}{\text{\AA}^2}$ die effektive Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser bei Raumtem-

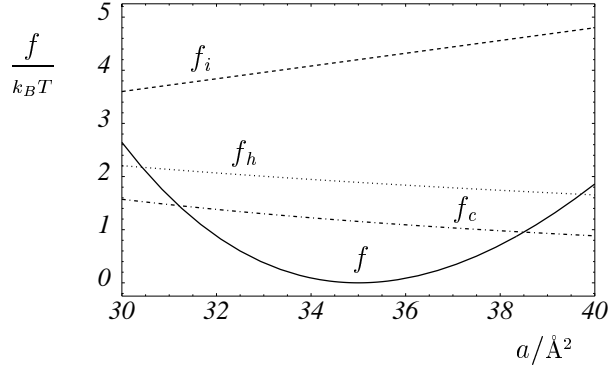


Abb. 7: Verlauf der freien Energie (80) für eine planare Membran als Funktion der molekularen Fläche a . Grenzflächenanteil f_i , Kopfgruppenanteil f_h , Kettenanteil f_c . Die Gesamtenergie f ist relativ zur Energie bei $a = 35 \text{ Å}^2$ angegeben und mit einem Faktor 20 skaliert. $B = 35 \text{ Å}^2$, $\varepsilon = 0.45$.

peratur und B den gemeinsamen Repulsionsparameter der Kopfgruppen und Kohlenwasserstoffketten bezeichnet. Im spannungsfreien Zustand nimmt die molekulare Fläche der planaren Membran den Wert $a_0 = B$ an. Der Parameter ε liegt im Intervall zwischen 0 und 1 und steuert das Kräfteverhältnis zwischen Kopfgruppen und Kohlenwasserstoffketten. Er ist maßgeblich für die Spontankrümmung der Membran verantwortlich.

Die Positionen x_i , x_h und x_c der Wechselwirkungsflächen lassen sich näherungsweise aus experimentellen Daten zur Molekül- und Membranstruktur [75, 173, 171, 172] sowie aus thermodynamischen Berechnungen zur Kettenstatistik [10, 9, 119] bestimmen. Es wird dabei angenommen, dass die stärkste Repulsion im Kopfgruppenbereich vom Glycerin-Rückgrat ausgeht. Dieses besitzt bei Lipiden einen Abstand von etwa 2 bis 4 Å zur Öl-Wasser-Grenzfläche. Der gesamte Kopfgruppenbereich aus Glycerin-Rückgrat, Phosphat- und Cholingruppe erstreckt sich bei Phosphocholinen bis etwa 10 – 15 Å oberhalb der Öl-Wasser-Grenzfläche. Im hydrophoben Kettenbereich weist der laterale Kettendruck ein Maximum im Bereich der ersten Methylengruppen auf. Daher ist es sinnvoll, hier einen Wert zwischen 2 und 6 Å für den Abstand der effektiven Wechselwirkungsfläche anzunehmen (vgl. Abschnitt 5.2).

Die Abstände zwischen den Wechselwirkungsflächen können, wie in der Literatur üblich [175, 118, 119, 100], als konstante Modellparameter vorgegeben oder entsprechend der Inkompressibilitätsannahme aus der Erhaltung der molekularen Teilvolumina (68) als Funktion der molekularen Fläche und der Krümmungen bestimmt werden. Im Weiteren wird vereinfachend davon ausgegangen, dass der Abstand d bzw. das Volumen v_d zwischen den Wechselwirkungsflächen jeweils gleich groß ist (Abbildung 6).

Neben einkomponentigen Membranen sollen auch Membranen untersucht werden, die sich aus zwei verschiedenen Molekülsorten zusammensetzen. Moleküle mit unterschiedlichen Koh-

lenwasserstoffketten sind von May und Ben-Shaul [119, 121] bereits eingehend behandelt worden. Deshalb werden in dieser Arbeit ausschließlich unterschiedliche Kopfgruppen betrachtet. Hierzu wird der Repulsionsparameter der Kopfgruppen für die zweite Molekülart mit einem Skalierungsfaktor ϱ versehen. Ferner wird angenommen, dass die Kopfgruppen der beiden Molekülarten miteinander wechselwirken. Um hier zu einem aus der Theorie regulärer Lösungen [51, 39] bekannten und zu $(1 - \phi)\phi$ proportionalen Wechselwirkungsterm zu gelangen, wird für die molekulare freie Energie der Kopfgruppen der Ansatz

$$f_h = \tilde{\gamma} B^2 \varepsilon \left((1 - \phi) \frac{[1 + \phi u]}{a_1(x_h, a, \mathbf{c})} + \phi \frac{\varrho^2 [1 + (1 - \phi) v]}{a_2(x_h, a, \mathbf{c})} \right) \quad (81)$$

verwendet, wobei der Repulsionsparameter der ersten Molekülart durch $B_1 = B \sqrt{1 + \phi u}$ und der der zweiten Molekülart durch $B_2 = B \varrho \sqrt{1 + (1 - \phi) v}$ gegeben ist. Die Wechselwirkungsparameter u und v liegen jeweils zwischen -1 und 1 . Die molekularen Kopfgruppenflächen $a_1(x_h, a, \mathbf{c})$ und $a_2(x_h, a, \mathbf{c})$ der ersten und zweiten Molekülspezies lassen sich nun nicht mehr nach Gleichung (32) berechnen, da diese Formel nur auf die mittlere molekulare Fläche $a(x_h, a, \mathbf{c}) = (1 - \phi) a_1(x_h, a, \mathbf{c}) + \phi a_2(x_h, a, \mathbf{c})$ anwendbar ist. Durch Minimieren der freien Energie nach $a_1(x_h, a, \mathbf{c})$ bei konstanter mittlerer Kopfgruppenfläche $a(x_h, a, \mathbf{c})$ und Addition eines idealen Mischungsentropieterms ergibt sich für die molekulare freie Energie der zweikomponentigen Membran der Ausdruck

$$\begin{aligned} f = & \tilde{\gamma} a(x_i, a, \mathbf{c}) + \frac{\tilde{\gamma} B^2 \varepsilon}{a(x_h, a, \mathbf{c})} (1 - \phi + \phi \varrho^2) + \frac{\tilde{\gamma} B^3 (1 - \varepsilon)}{2 a(x_c, a, \mathbf{c})^2} \\ & + k_B T \left[(1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \phi \ln \phi \right] + \frac{\tilde{\gamma} B^2 \varepsilon}{a(x_h, a, \mathbf{c})} w(\phi) (1 - \phi) \phi . \end{aligned} \quad (82)$$

Der Wechselwirkungsparameter $w(\phi)$ ist hierbei durch

$$w(\phi) = -(\varrho - 1)^2 + (1 - \phi) u + \phi \varrho^2 v + 2 \varrho \left(\sqrt{[1 + \phi u][1 + (1 - \phi) v]} - 1 \right) \quad (83)$$

gegeben. In der Theorie regulärer Lösungen [51, 39] hat der nichtideale Anteil der Mischungsentropie die Form $k_B T \bar{w} (1 - \phi) \phi$, wobei der Nichtidealitätsparameter \bar{w} als konstant angenommen wird. Für $\bar{w} < 2$ bildet sich für alle Zusammensetzungen eine stabile Mischphase aus. Ist die Wechselwirkung zwischen den Molekülen jedoch abstoßend und $\bar{w} > 2$, gibt es für bestimmte mittlere Zusammensetzungen Koexistenzbereiche für zwei Phasen unterschiedlicher Komposition. Der Vorfaktor $\frac{\tilde{\gamma} B^2 \varepsilon}{a(x_h, a, \mathbf{c})}$ von $w(\phi)$ in (83) nimmt typischerweise Werte um $2 k_B T$ an. Für $u = v = 0$ gilt daher $\bar{w} \approx -2(\varrho - 1)^2 \leq 0$, d.h. die Wechselwirkung der Moleküle ist immer anziehend und es tritt keine Phasenseparation auf. Im Folgenden wird nur noch der Fall $u = v$ betrachtet, da sich hier gegenüber $u = -v$ größere Absolutwerte für $w(\phi)$ ergeben. Der Einfluss der Nichtidealität ist wegen der Multiplikation mit dem

Produkt $(1 - \phi)\phi$ im Bereich äquimolarer Mischungen am größten. Hier ergibt sich für den Wechselwirkungsparameter

$$w\left(\frac{1}{2}\right) = -(\varrho - 1)^2 + \frac{1}{2}(\varrho + 1)^2 u \quad . \quad (84)$$

Wird der Vorfaktor von $w(\phi)$ wie oben durch $2k_B T$ abgeschätzt, tritt eine Phasenseparation genau dann auf, wenn der Wechselwirkungsparameter $w(\phi)$ den Wert 1 überschreitet. Dieser kritische Wert wird für $u = u_1$ mit

$$u_1(\varrho) = \frac{2(\varrho^2 - 2\varrho + 2)}{(\varrho + 1)^2} \quad (85)$$

erreicht. Das Minimum dieser Funktion liegt bei $u_1\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{2}{5}$, was einer Erhöhung der Repulsionsparameter B_1 und B_2 um jeweils 9.5 % entspricht. Experimentell werden für Phospholipide positive und negative Nichtidealitätsparameter mit einem Betrag von bis zu etwa $6300 \frac{J}{mol}$ gemessen [61, 60]. Dies entspricht wegen $2 \frac{k_B T}{1} \approx 5000 \frac{J}{mol}$ für $\varrho = \frac{3}{2}$ Werten von u im Bereich von $-\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die biegeelastischen Moduln für Mono- und Bischichten berechnet und anschließend die elastischen Eigenschaften einiger spezieller Systeme untersucht.

4.2 Die Biegemoduln

Nachfolgend sind die Moduln einer einkomponentigen Monoschicht für die durch $\rho_{nc} = f_c - a_0 f_{ac} = 0$ definierten neutralen Fläche aufgeführt. Dabei wird zwischen der Bedingung eines konstanten Abstands d (linke Spalte) und eines konstanten Volumens v_d (rechte Spalte) zwischen den effektiven Wechselwirkungsflächen des molekularen Modells (80) unterschieden

$$\begin{aligned} k_{0d} &= \tilde{\gamma} (1 - 2\varepsilon) d \quad , & k_{0v_d} &= \tilde{\gamma} (1 - 2\varepsilon) \frac{v_d}{B} \quad , \\ k_{d\gamma} &= \tilde{\gamma} \frac{28(1 - \varepsilon)\varepsilon - 1}{3 - \varepsilon} d^2 \quad , & k_{v_d\gamma} &= \tilde{\gamma} \frac{(53 - 52\varepsilon)\varepsilon - 5}{3 - \varepsilon} \left(\frac{v_d}{B}\right)^2 \quad , \\ k_{d\mu} &= k_\gamma + \tilde{\gamma} \frac{(1 - 2\varepsilon)^2}{3 - \varepsilon} d^2 \quad , & k_{v_d\mu} &= k_\gamma + \tilde{\gamma} \frac{(1 - 2\varepsilon)^2}{3 - \varepsilon} \left(\frac{v_d}{B}\right)^2 \quad , \\ \bar{k}_d &= -\tilde{\gamma} \frac{(21 - 20\varepsilon)\varepsilon - 3}{3 - \varepsilon} d^2 \quad , & \bar{k}_{v_d} &= -\tilde{\gamma} \frac{(29 - 28\varepsilon)\varepsilon - 5}{3 - \varepsilon} \left(\frac{v_d}{B}\right)^2 \quad . \end{aligned} \quad (86)$$

Die Moduln bei konstanter Oberflächenspannung k_γ und konstantem chemischen Potenzial k_μ sind bei typischen Parameterwerten von $\tilde{\gamma} d^2 \approx \tilde{\gamma} \left(\frac{v_d}{B}\right)^2 \approx 0.75 k_B T$ und ε aus dem Intervall zwischen 0.3 und 0.7 wegen $0 \leq (k_\mu - k_\gamma) \leq 0.04 k_B T$ kaum voneinander unterscheidbar. Es

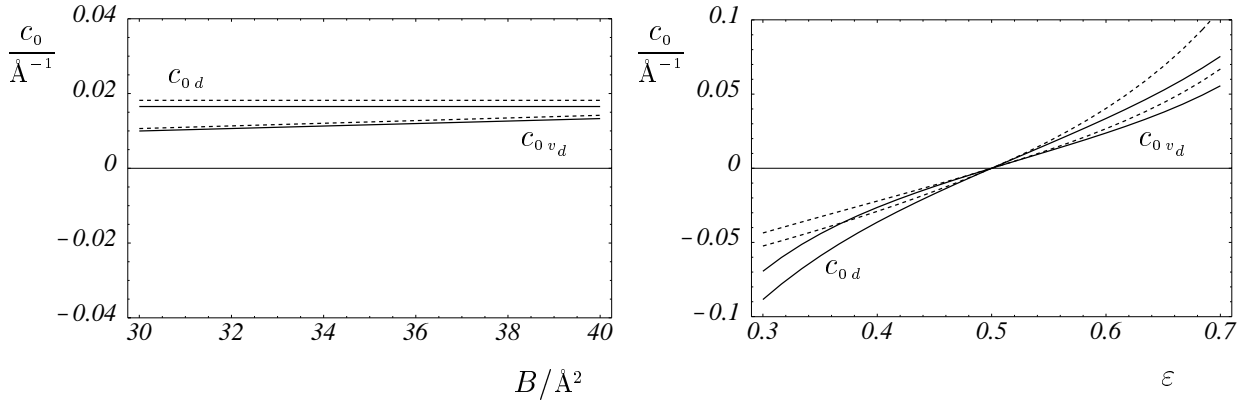


Abb. 8: Spontankrümmung $c_0 = c_{0\gamma}$ einer einkomponentigen Monoschicht bei konstanter Oberflächenspannung als Funktion des Repulsionsparameters B (links, $\varepsilon = 0.55$) und des Gewichtungsparmeters ε (rechts, $B = 35 \text{\AA}^2$). Konstanter Abstand $d = 2.5 \text{\AA}$. Konstantes Volumen $v_d = 2.5 \text{\AA} \cdot 35 \text{\AA}^2$. Durchgezogene Linien: neutrale Fläche, punktierte Linien: Kopfgruppenfläche.

wird deshalb für einkomponentige Monoschichten auf die graphische Darstellung der Moduln k_μ verzichtet. Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die Spontankrümmung c_0 sowie die Moduln $k = k_\gamma$ und \bar{k} in Abhängigkeit vom Repulsionsparameter B und dem Gewichtungsparmeter ε . Neben den Moduln bei konstantem Abstand d und konstantem Volumen v_d zwischen den effektiven Wechselwirkungsflächen wird zwischen den Moduln der neutralen Fläche und denen der Kopfgruppenfläche unterschieden. Dies soll den Einfluss der Lage der beschreibenden Fläche auf die Moduln verdeutlichen. Das Volumen v_d ist so gewählt, dass sich für eine planare Membran bei $B = 35 \text{\AA}^2$ der gleiche Abstand $d = 2.5 \text{\AA}$ zwischen den Wechselwirkungsflächen einstellt wie im Fall eines konstanten Abstands.

Die Beispielrechnungen zeigen, dass sich die Werte der Spontankrümmung c_0 und des Biegemoduls k deutlich zwischen den Bedingungen eines konstanten Abstands d und eines konstanten Volumens v_d unterscheiden können, während der Effekt auf den Gaußschen Modul \bar{k} vergleichsweise klein ist. Die Modellparameter stimmen für $B = 35 \text{\AA}^2$ überein. Daher lässt sich

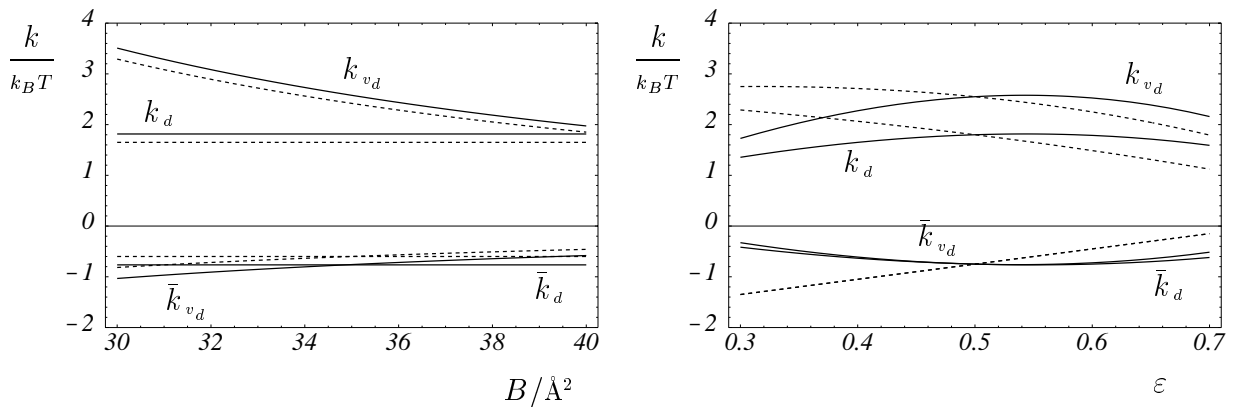


Abb. 9: Biegemodul $k = k_\gamma$ und Gaußscher Modul \bar{k} . Sonst wie Abbildung 8.

hier der Unterschied zwischen den Moduln k_d und k_{v_d} am besten interpretieren. Aus Abbildung 9 ist ersichtlich, dass der Modul k_{v_d} bei $B = 35 \text{ \AA}^2$ um etwa $1 k_B T \approx -\bar{k}$ größer ist als der Modul k_d . Zum Vergleich wird der kontinuumsmechanische Ausdruck für $f_{cc} = a_0 k$ in (75) herangezogen. Hier erscheint der Summand $-\frac{1}{2} \bar{f}_{cc} = -\frac{1}{2} a_0 \bar{k}$ nur aufgrund der Inkompressibilitätsannahme. Wegen des Faktors $\frac{1}{2}$ kann dieser Term jedoch den Unterschied zwischen den Moduln k_d und k_{v_d} nicht vollständig erklären. Der andere Teil der Differenz muss daher der Ableitung $\Delta\pi_c(x)$ zugeschrieben werden. Die Abhängigkeit der Moduln bei konstantem Volumen v_d vom Repulsionsparameter B ist darauf zurückzuführen, dass sich die Abstände zwischen den Wechselwirkungsflächen mit wachsender Gleichgewichtsfläche $a_0 = B$ verkleinern.

Die Zähler der Moduln k und \bar{k} in (86) sind jeweils quadratische Funktionen des Gewichungsparameters ε . Die sich daraus ergebenden Nullstellen liegen bei dem Modell mit einem konstantem Abstand d bei $\varepsilon = 0.5 \pm 0.463$ bzw. $\varepsilon = 0.525 \pm 0.354$. Für $k = 0$ divergiert die Spontankrümmung $c_0 = -\frac{k_0}{k}$. Es muss daher in diesem Bereich davon ausgegangen werden, dass die quadratische Näherung der Biegeenergie ihre Gültigkeit verliert. Da die Biegeenergie bei einer reinen Satteldeformation ($c_1 = -c_2$) durch $e_b = -\bar{k} c_1^2$ gegeben ist, bedeutet ein Vorzeichenwechsel des Gaußschen Moduls eine Instabilität gegenüber einer Satteldeformation. Dies könnte das Auftreten von kubischen Phasen erklären. Die Nullstellen von \bar{k} liegen jedoch bei ε -Werten, bei denen der spontane Krümmungsradius schon weit unterhalb der Membrandicke liegt und die Gültigkeit der quadratischen Näherung sowie des Modells selbst in Frage gestellt werden muss. Weiterhin ist zu bedenken, dass der planare Zustand als Ausgangspunkt für eine Satteldeformation mit zunehmender Spontankrümmung immer unwahrscheinlicher wird. Aus diesen Gründen ist ε in den Abbildungen 8 und 9 auf ein Intervall beschränkt worden, in dem der spontane Krümmungsradius die Membrandicke nicht unterschreitet.

Die Lage der beschreibenden Fläche \bar{x} spielt für alle biegeelastischen Konstanten eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Für die dargestellten Ergebnisse befindet sich die neutrale Fläche etwa 0.5 \AA unterhalb der Öl-Wasser-Grenzfläche. Sie hat damit, in guter Übereinstimmung mit experimentellen Messungen [139, 31] und theoretischen Arbeiten [98, 119, 118], einen Abstand von ca. 3 \AA zur Kopfgruppenfläche.

In Abbildung 10 sind die Spontankrümmung c_0 und der Biegemodul k einer zweikomponentigen Monoschicht bei konstanten chemischen Potenzialen und konstanter Oberflächenspannung als Funktion des Molenbruches ϕ der zweiten Molekülart aufgetragen. Ohne eine kompositionsabhängige Änderung der Kopfgruppen-Repulsionsparameter ($u = 0$), hängt nur die Spontankrümmung nennenswert von der Zusammensetzung ab. Jedoch ergibt sich für eine abstoßende (+) und eine anziehende (−) Kopfgruppenwechselwirkung eine etwas stärkere Abhängigkeit der Biegemoduln k vom Molenbruch ϕ . Der Unterschied zwischen den Mo-

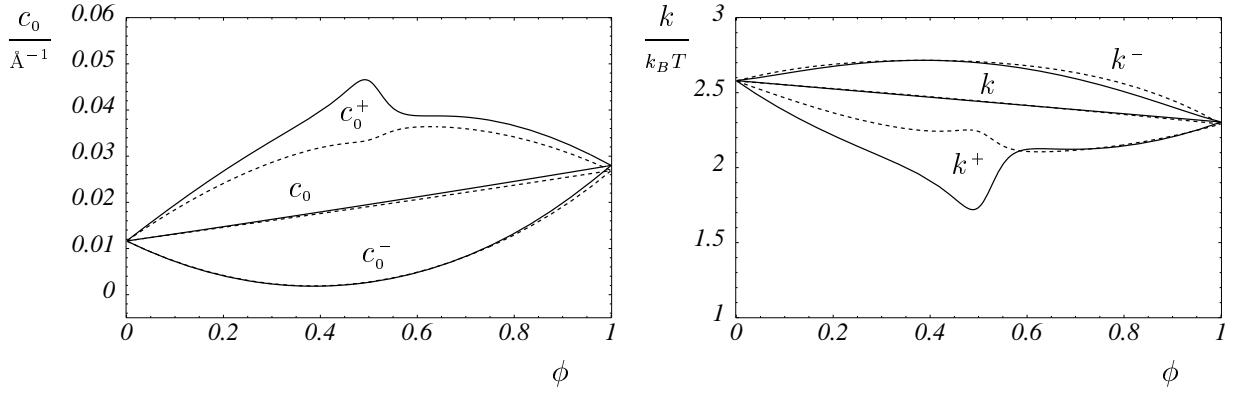


Abb. 10: Spontankrümmung c_0 (links) und Biegemodul $k = k_\mu$ (rechts) einer zweikomponentigen Monoschicht bei konstanten chemischen Potenzialen (durchgezogen) und konstanter Oberflächenspannung (gestrichelt) als Funktion der Zusammensetzung ϕ für das Modell mit konstantem Volumen v_d . (+): abstoßende Wechselwirkung der Kopfgruppen ($u = +0.4$), (-): anziehende Wechselwirkung der Kopfgruppen ($u = -0.4$). $B = 35 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0.55$, $\varrho = 1.1$.

duln bei konstanten chemischen Potenzialen und konstanter Oberflächenspannung ist nur in einem engen u -Bereich vor einer Phasenseparation der Moleküle relevant, da hier der Koeffizient $f_{\phi\phi}$, der als Nenner im Modul k_μ in (25) auftritt, eine Nullstelle besitzt. Der kritische Wert des Wechselwirkungsparameters liegt mit $u = 0.405$ etwas unterhalb der Abschätzung $u_1(1.1) = 0.458$ aus (85), da der Vorfaktor von $w(\phi)$ für die gegebenen Parameterwerte etwas größer ist als der angenommene Wert von $2 k_B T$. Von Kellay et al. [89] ist eine sprunghafte Änderung des Biegemoduls k mit der Länge der in den Kettenbereich penetrierenden Ölmoleküle beobachtet worden. Dieser Effekt konnte erst vor kurzem von Foret und Würger [57] mit einem vom Grundsatz her ähnlichen Ansatz reproduziert werden. Dabei wurde jedoch nur das chemische Potenzial des Öls vorgegeben.

Für eine zweikomponentige Bilschicht sind in Abbildung 11 die Moduln k , \bar{k} und $\hat{k} = 2k + \bar{k}$ für Zylinder-, Sattel- und Kugelkrümmungen als Funktion der Zusammensetzung ϕ dargestellt. Der Abstand zwischen den Wechselwirkungsflächen ist dabei auf 4 \AA gegenüber den Rechnungen für Monoschichten vergrößert worden, um Moduln von der Größenordnung $10 k_B T$ zu erhalten, wie sie für Bilschichten gemessen werden. Die experimentellen Werte für Monoschichten, wie sie in den Abbildungen 32 und 33 (S. 76 und 77) gezeigt sind, liegen wegen der nicht vorhandenen Kopplung der Kohlenwasserstoffketten (Kapitel 5) und der bei Lipiden und Tensiden unterschiedlichen Kopfgruppen im Allgemeinen bei weniger als der Hälfte der Werte für Bilschichten. Ferner wurde für Bilschichten der Repulsionsparameter B gegenüber dem Wert bei Monoschichten etwas verkleinert, damit sich eine für zweikettige Lipide typische Gleichgewichtsfläche von etwa 32 \AA^2 pro Kohlenwasserstoffkette einstellt. Der Abstand der Öl-Wasser-Grenzfläche zur Mitte der Bilschicht wird durch das Kettenvolumen, die molekulare Fläche

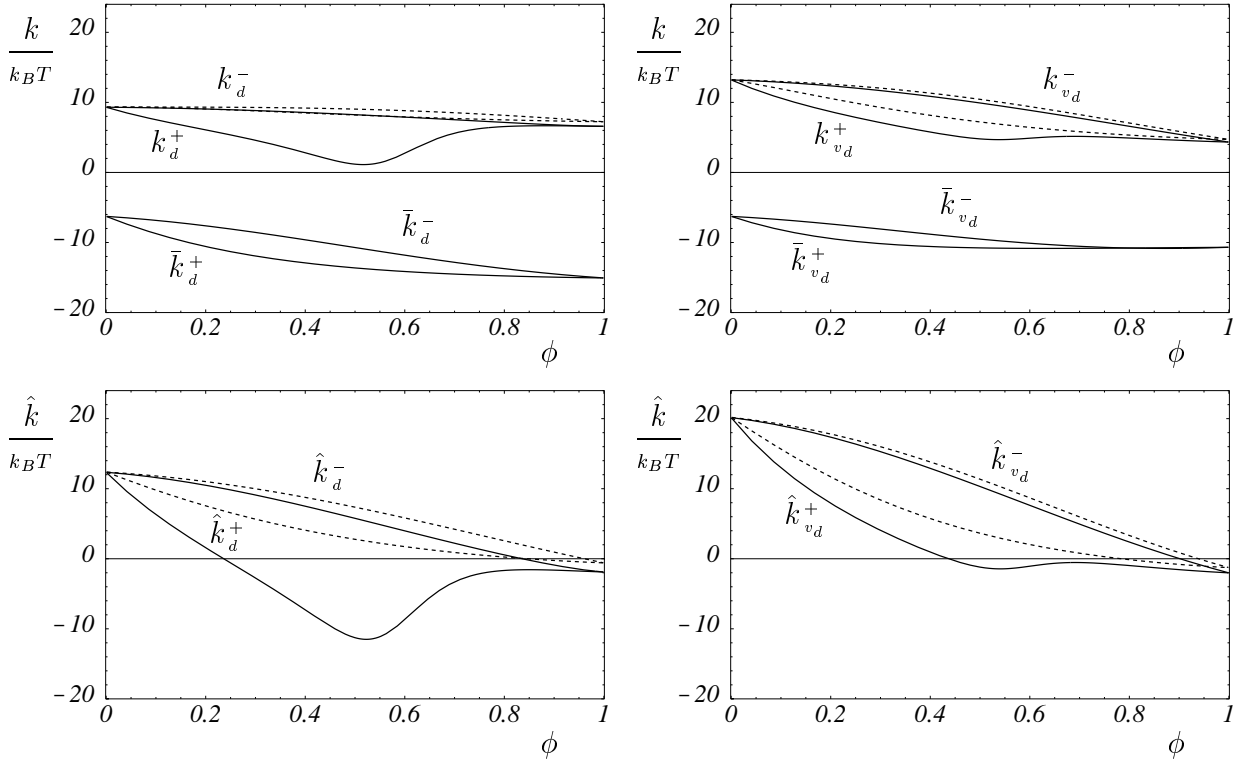


Abb. 11: Biegemoduln k , \bar{k} und $\hat{k} = 2k + \bar{k}$ einer symmetrischen Bilschicht bei konstanten chemischen Potenzialen (durchgezogen) und konstanter Oberflächenspannung (gestrichelt) als Funktion der Zusammensetzung ϕ . Superskripte: (+): abstoßende Wechselwirkung zwischen den Kopfgruppen beider Molekülarten ($u = +0.32$, Neigung zur Phasentrennung), (-): anziehende Wechselwirkung beider Kopfgruppen ($u = -0.32$, Mischungsneigung). Links: Modell mit konstantem Abstand $d = 4 \text{ \AA}$. Rechts: Modell mit konstantem Volumen $v_d = 4 \text{ \AA}^2$. $B = 32 \text{ \AA}^2$, $\varepsilon = 0.55$, $\varrho = 1.6$.

und die Krümmungen bestimmt. Hierbei wird eine Kettenlänge von 14 Kohlenstoffatomen angenommen (Abschnitt 5.1). Die Modellrechnungen zeigen, dass die Moduln bei konstanter Oberflächenspannung und konstanten chemischen Potenzialen für kleine Abweichungen des Skalierungsfaktors ϱ vom Wert 1 und konstante Kopfgruppenparameter ($u = 0$) gut übereinstimmen (Daten nicht gezeigt). Merkbliche Unterschiede ergeben sich erst bei deutlich von 1 abweichenden Werten für ϱ und damit einer hohen, im Bereich der Membrandicke liegenden Spontankrümmung der Monoschichten. In Abbildung 11 variiert der spontane Krümmungsradius für $\varrho = 1.6$ zwischen $R_0 = 96 \text{ \AA}$ bei $\phi = 0$ und $R_0 = 11 \text{ \AA}$ bei $\phi = 1$. Bei noch größeren Werten für ϱ sind wegen (84) bereits kleinere u -Werte ausreichend, um den Wechselwirkungsparameter $w(\phi)$ in den positiven Bereich zu bringen und damit deutliche Unterschiede zwischen den Moduln bei konstanter Oberflächenspannung und konstanten chemischen Potenzialen zu erzeugen. Der kritische Wert für die Phasenseparation liegt für $\varrho = 1.6$ bei $u = 0.355$ und ist damit kleiner als der mit Hilfe der Gleichung (85) geschätzte Wert von $u_1(1.6) = 0.402$. Dies ist, wie im letzten Paragraphen, auf den gegenüber der Abschätzung etwas größeren Vor-

faktor von $w(\phi)$ in (82) zurückzuführen. Der Skalierungsfaktor ϱ ist in Abbildung 11 so groß gewählt worden, dass die Membran für $\phi = 1$ gegenüber einer Kugeldeformation instabil ist ($\hat{k} = 2k + \bar{k} \leq 0$). Ebenso lässt sich für hinreichend kleine Werte eine Instabilität gegenüber einer Satteldeformation erzeugen ($\varrho < 0.8$). Die Erhöhung der Kopfgruppenrepulsion beträgt in Abbildung 11 für $u = +0.32$ bei einer äquimolaren Zusammensetzung 7.7%. Die Effekte der Nichtidealität ergeben sich qualitativ auch für einen konstanten Nichtidealitätsparameter \bar{w} . Dabei fallen die Ergebnisse gegenüber einer gedachten senkrechten Achse bei $\phi = \frac{1}{2}$ etwas symmetrischer aus. Der hier gewählte Ansatz erlaubt jedoch einen direkteren Bezug zu den molekularen Mechanismen des nichtidealen Mischungsverhaltens. Als mögliche Ursachen für eine molenbruchabhängige Änderung der Kopfgruppenparameter kommen dabei van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Wechselwirkungen in Frage. Wie aus Abbildung 11 zu erkennen ist, reagiert das Modell mit einem konstanten Abstand d zwischen den Wechselwirkungsflächen stärker auf eine Erhöhung der Kopfgruppenrepulsion ($u > 0$) als das Modell mit einem konstanten Abstand v_d . Umgekehrt ist der Einfluss des Skalierungsfaktors ϱ bei dem Modell mit einem konstanten Volumen deutlicher ausgeprägt. Die Kurven für $u = 0$ sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Sie verlaufen, ähnlich wie in Abbildung 10, zwischen den Moduln für $u = +0.32$ und $u = -0.32$. Der Gaußsche Modul \bar{k} wird vom Wechselwirkungsparameter u weniger beeinflusst als der Biegemodul k . Beide Moduln verkleinern sich mit zunehmender Kopfgruppenrepulsion.

In der Literatur [146, 147, 136, 121, 57] ist diskutiert worden, ob mehrkomponentige Vesikel durch eine Mischung verschiedener Molekülarten und eine Umverteilung der Moleküle zwischen der äußeren und inneren Monoschicht stabilisiert werden können ($\hat{k} \leq 0$). May und Ben-Shaul [121] finden bei idealem Mischungsverhalten keine ausreichenden Hinweise für eine Destabilisierung. Dabei betrachten sie in ihren Modellrechnungen ausschließlich die molekulare freie Energie und damit nur die Bedingung einer konstanten Oberflächenspannung. Von Safran et al. [146, 147] wird die Nichtidealität der Mischung implizit vorausgesetzt und ein Molekülaustausch betrachtet. Foret und Würger [57] gelingt, wie schon bei Mikroemulsionen, mit der Bedingung eines konstanten chemischen Potentials die Reproduktion der Daten von Safinya et al. [142], die einen sprunghaften Abfall des Biegemoduln mit sinkender Kettenlänge des zugesetzten Alkohols zeigen. Auch Bergström [13] findet eine mögliche Verkleinerung des Biegemoduln für zweikomponentige Vesikel bei konstanten chemischen Potenzialen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Modellrechnungen bestätigen eindeutig die Möglichkeit einer Instabilität für planare zweikomponentige Bishichten. Aus Abbildung 11 ist ersichtlich, dass dazu im Allgemeinen sowohl ein nichtideales Mischungsverhalten ($u = +0.32$), als auch ein freier Molekülaustausch (konstante chemische Potenziale) notwendig ist.

4.3 Entwicklung um einen gekrümmten Zustand bei Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind Suspensionen von Öltröpfchen in Wasser (Windsor I Systeme) oder Wassertropfchen in Öl (Windsor II Systeme). An der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser befindet sich ein Film aus amphiphilen Molekülen, der die Oberflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten so stark herabsetzt, dass die Lösung thermodynamisch stabil ist (Abbildung 12). Die Tröpfchenradien liegen dabei typischerweise zwischen 50 und 100 Å [52]. Bei diesen kleinen Radien ist es fraglich, ob die quadratische Entwicklung der Biegeenergie um den planaren Zustand noch verlässliche Ergebnisse liefert. Daher ist es sinnvoll, die Biegeenergie um einen sphärisch vorgekrümmten Zustand ($c_1 = c_2 = \hat{c}_0$) zu entwickeln und die Ergebnisse für die Moduln mit denen der Entwicklung um den planaren Zustand zu vergleichen.

Wird von der Fusionen von Mikroemulsionströpfchen bei zufälligen Zusammenstößen [169, 170] abgesehen, ist das Volumen der sich in Lösung befindlichen Tröpfchen wegen der effektiven Unmischbarkeit von Öl und Wasser eindeutig festgelegt. Deshalb muss in Zusammenhang mit der Biegeenergie der Bildungsprozess der Tröpfchen betrachtet werden. Hierbei sind sowohl das innere Volumen als auch der amphiphile Film mit einem Reservoir verbunden (Abbildung 12).

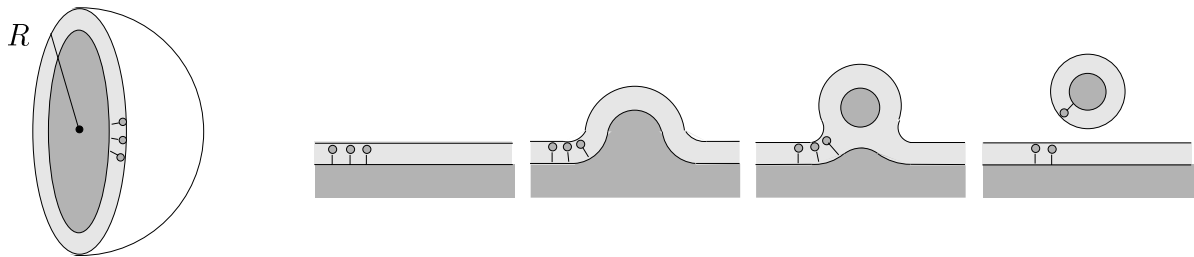


Abb.12: Schnitt durch ein Mikroemulsionströpfchen (Windsor I System) mit Radius R (links). Schematisierter Bildungsprozess an einem Reservoir (rechts).

Die Radien der sich in Lösung befindlichen Emulsionströpfchen werden durch die thermodynamischen Bedingungen bei der Abschnürung vom Reservoir bestimmt. Bei einem langsamen Abschnürungsprozess kann davon ausgegangen werden, dass der Druck des inneren Tröpfchen volumens dem Druckniveau des Reservoirs (dunkle Flüssigkeit in Abbildung 12) entspricht. Ferner können die chemischen Potenziale der Membranmoleküle wegen der vorhandenen Verbindung zum planaren amphiphilen Film als konstant angesehen werden. Die Oberflächenspannung der Membran wird sich im Allgemeinen mit der Tröpfchenkrümmung ändern. Sie ist bei einer planaren Monoschicht im Allgemeinen von null verschieden (Langmuir-Filmwaage), wohingegen die Oberflächenspannung eines Emulsionströpfchens bei der Abschnürung in guter Näherung als verschwindend angenommen werden kann. In der Tat lässt sich ein Zusammenhang zwischen

der Oberflächenspannung und der Biegeenergie herleiten, der zur experimentellen Bestimmung der biegeelastischen Moduln herangezogen werden kann [68, 69, 52].

Im Folgenden werden nur Kugelformen mit $c_1 = c_2 = \frac{c}{\sqrt{2}}$ betrachtet. Es gilt damit für die Biegeenergie

$$e_b = \tilde{k}_0 (c - \tilde{c}_0) + \frac{1}{2} \tilde{k} (c - \tilde{c}_0)^2 \quad . \quad (87)$$

Erfolgt hier die Entwicklung um den planaren Zustand, gilt $\tilde{k}_0 = \sqrt{2} k_0$ und $\tilde{k} = \hat{k} = 2k + \bar{k}$. Um später die Moduln der Entwicklung um $\tilde{c}_0 = 0$ mit der Entwicklung um den *spontanen Zustand* vergleichen zu können, werden die Moduln auf die molekulare Fläche a_0 der planaren spannungsfreien Membran bezogen. Unter dem spontanen Zustand wird in dieser Arbeit der Zustand verstanden, in dem das Biegemoment, und damit der lineare Modul \tilde{k}_0 , bei gegebenen chemischen Potenzialen der amphiphilen Moleküle verschwindet. Die Annahme, dass dabei der Druck der inneren Flüssigkeit dem Druck des Reservoirs entspricht, ist eine plausible Voraussetzung. Es kann jedoch gezeigt werden, dass sich die Energie der umgebenden Flüssigkeiten unter der Inkompressibilitätsannahme auch im allgemeinen Fall nicht ändert (Appendix C). Die genauen Werte der chemischen Potenziale der amphiphilen Moleküle sind im Allgemeinen nicht bekannt. Daher wird nachfolgend die molekulare Fläche \tilde{a}_0 im Entwicklungspunkt über das Verschwinden der Oberflächenspannung bei einem vorgegebenen Molenbruch $\tilde{\phi}_0$ bestimmt. Verschwindet der lineare Modul \tilde{k}_0 , sind für einkomponentige Membranen die Biegemoduln bei konstanter Oberflächenspannung und konstantem chemischen Potenzial identisch (Abschnitt 2.2). Daher wird nur noch der Fall einer konstanten Oberflächenspannung weiterverfolgt.

Abbildung 13 zeigt die tatsächliche Spontankrümmung \tilde{c}_0 und das Minimum \hat{c}_0 der Biegeenergie (22) sowie den Biegemodul \tilde{k} und den Modul $\hat{k} = 2k + \bar{k}$ der Entwicklung um den planaren Zustand. Die Skalierung der sphärischen Spontankrümmung \hat{c}_0 (29) mit $\sqrt{2}$ erfolgt wegen der Normierung der Krümmungen in (87). Moduln und Spontankrümmungen stimmen für das verwendete molekulare Modell gut überein. In der rechten Grafik ist neben den Krümmungsmoduln \tilde{k} und \hat{k} auch der Modul $\tilde{k}_R = \tilde{k} \tilde{c}_0^4 a_0^2$ für die Entwicklung der Biegeenergie nach dem Krümmungsradius $R = c^{-1}$ dargestellt. Dieser Modul zeigt eine starke Abhängigkeit von der spontanen Krümmung und erscheint somit für die theoretische Beschreibung ungeeignet. Aus der Inkompressibilitätsannahme ergibt sich eine von der molekularen Fläche und der Krümmung abhängige Abstandsänderung zwischen zwei verschiedenen beschreibenden Flächen. Die hierdurch bedingten Effekte (Appendix D) sind jedoch so klein, dass in Abbildung 13 der Krümmungsmodul \tilde{k} für eine eingangs gewählte beschreibende Fläche im Bereich der Kettenenden (gepunktet) nur für große ε -Werte von der Kurve für die beschreibende Fläche im Bereich der Kopfgruppen (durchgezogen) unterschieden werden kann.

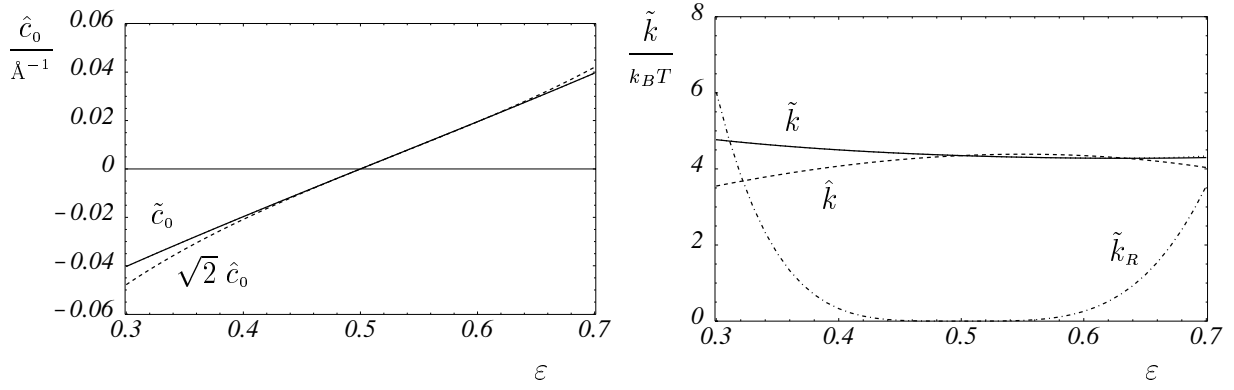


Abb. 13: Links: reale Spontankrümmung \tilde{c}_0 (durchgezogen) und geschätzte Spontankrümmung $\sqrt{2} \hat{c}_0$ (gestrichelt) einer einkomponentigen Monoschicht als Funktion des Gewichtungsparmeters ε . Rechts: Biegemoduln \tilde{k} und $\hat{k} = 2k + \tilde{k}$ sowie der Radiusmodul $\tilde{k}_R = \tilde{k} \tilde{c}_0^4 a_0^2$ (mit einem Faktor 1500 skaliert). Modell mit konstantem Volumen $v_d = 2.5 \text{ \AA}^3$, $B = 35 \text{ \AA}$.

Ohne thermisch bedingte Fluktuationen der Membranform und Schwankungen in der Teilchenzahl ergäben sich bei einem unendlich langsamen Abschnürungsprozess für alle Mikroemulsionströpfchen identische Tröpfchenradien. Real unterliegt die Tröpfchengröße jedoch einer gewissen Streuung, die Rückschlüsse auf den Biegemodul \hat{k} erlaubt [125, 144, 68, 69, 52]. Dabei gehen in die experimentellen Messungen neben den hier betrachteten Änderungen im mittleren Kugelradius auch dynamische Abweichungen von der Kugelform ein. Diese werden im Abschnitt 4.5 näher untersucht. Der folgende Abschnitt behandelt zunächst amphiphile Systeme, in denen der Umgebungsdruck eine Rolle spielt.

4.4 HII-Phasen bei osmotischer Druckdifferenz und erhöhtem Umgebungsdruck

Die *HII*- oder *invers hexagonalen Phasen* sind amphiphile Aggregate aus invertierten zylindrischen Strukturen mit hexagonaler Symmetrie (Abbildung 14). Die Kopfgruppen sind dabei dem inneren wassergefüllten Volumen zugewandt. Durch Zugabe von langkettigen Polymeren (i.A. Polyethylenglykol), die die Membran nicht durchdringen können, lassen sich osmotische Druckdifferenzen zwischen den inneren Volumina der Zylinder und der umgebenden Lösungsmittelphase herstellen. Hierzu wurden von Rand et al. [139] Versuche durchgeführt, die von Kozlov und Winterhalter [98] theoretisch interpretiert wurden. Kozlov und Winterhalter entwickeln dazu das Biegemoment und die Oberflächenspannung als Funktion der molekularen Fläche und der Krümmung im drucklosen Zustand und extrapolieren damit zu höheren Drücken. Es soll hier gezeigt werden, dass es möglich ist, die experimentellen Ergebnisse von Rand et al. auch mit dem molekularen Modell (80) wiederzugeben. Ferner ist es bei einer Entwicklung um den spontanen Zustand möglich, den Biegemodul \tilde{k} für eine Zylinderkrümmung im spontanen

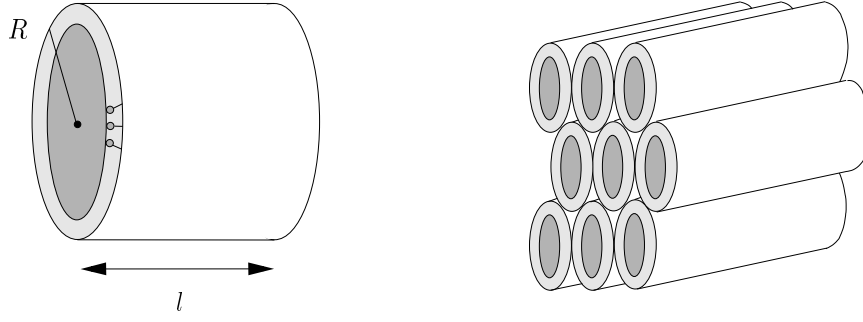


Abb. 14: Zylinderabschnitt einer invertierten hexagonalen Phase (HII-Phase) der Länge l mit Radius R (links). Schematisierte hexagonale Aggregationsstruktur der Zylinder (rechts).

Zustand anzugeben und damit die Stabilität von HII-Phasen zu untersuchen.

Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass sich die osmotisch aktiven Makromoleküle in der äußeren Lösungsmittelphase und damit außerhalb der Zylindervolumina befinden. Weiterhin kann angenommen werden, dass die gesamte HII-Struktur von einer geschlossenen Monoschicht eingehüllt ist, deren Kopfgruppen zur Lösungsmittelphase hin orientiert sind. Bei einer Erhöhung der makromolekularen Konzentration werden die Wassermoleküle des inneren Zylindervolumens solange in die Lösungsmittelphase gezogen, bis deren chemische Potenziale in beiden Volumina gleich sind. Da sich das Umgebungssystem im Allgemeinen auf atmosphärischem Druckniveau befindet, entspricht die osmotische Druckdifferenz einem negativen hydrostatischen Druck im Zylinderinneren. Wegen der Größe der umgebenden Lösungsmittelphase kann der osmotische Druck bei einem Austausch von Wassermolekülen als konstant angesehen werden. Entsprechend ist sowohl das innere als auch das äußere Volumen als Umgebungssystem zu betrachten. Es werden hier jedoch beide Umgebungssysteme explizit in die Rechnungen einbezogen um eine Verbindung zu dem in Abschnitt 2.1 dargestellten allgemeinen Verfahren zur Ermittlung der Gleichgewichtsform von Membranen herzustellen. Das Differential der isothermen freien Energie eines Zylinderabschnitts (Abbildung 14) der Länge l mit Radius $R = c^{-1}$ und der umgebenden Flüssigkeitsvolumina V^E und V^I ist bei einer konstanten Anzahl von Wassermolekülen durch

$$\begin{aligned}\delta F &= \mathcal{K} \delta c - p_l \delta V_l + \mu \delta N - p^I \delta V^I - p^E \delta V^E + \mu_M^E \delta N_M^E \\ &= \mathcal{K} \delta c - (p_l - \Delta p) \delta V_l + \mu \delta N + \mu_M^E \delta N_M^E\end{aligned}\tag{88}$$

gegeben. Hierbei bezeichnet p_l den axialen Druck, den die Membran der Volumenänderung $\delta V_l = \frac{\pi \delta l}{c^2}$ bei konstanter Krümmung, d.h. einer Verlängerung des Zylinders, entgegensetzt. Die Anzahl der Makromoleküle ist durch N_M^E und deren chemisches Potenzial durch μ_M^E gegeben. Die zweite Gleichung folgt mit $\Delta p = p^E - p^I$ aus der Inkompressibilitätsbedingung $\delta V^I = -\delta V^E = \delta V_l$. Die Gleichgewichtsform des Zylinders lässt sich durch das Minimieren der freien

Energie nach c und V_l ermitteln. Dabei kann die osmotische Druckdifferenz Δp als konstant angenommen werden, da Änderungen in der Konzentration der Makromoleküle $c_M = \frac{N^E_M}{V^E}$ vernachlässigt werden können. Zur Bestimmung des Biegemoduls \tilde{k} kann die zweite Ableitung der freien Energie nach der Krümmung bei einem konstanten Volumen (schnelle Formänderung) oder einem relaxierten Volumen (langsame Formänderung) erfolgen. Der zweite Fall entspricht dabei einem Übergang zum Potenzial $G = F + (p_l - \Delta p) V_l$ mit der Gleichgewichtsbedingung $(p_l - \Delta p) = 0$. Wegen der Verwendung eines molekularen Energiemodells ist es vorteilhaft, die mechanischen Gleichgewichtsbedingungen

$$\mathcal{K} = 0 \quad \text{und} \quad (p_l - \Delta p) = 0 \quad , \quad (89)$$

die aus der Minimierung der freien Energie nach c und V_l folgen, in den Ableitungen der molekularen freien Energie f auszudrücken. Mit $a = \frac{2 V_l c}{N}$ und $\mathcal{K} = N \kappa$ gilt zunächst

$$\kappa = \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right) + \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right) \frac{a}{c} \quad \text{und} \quad p_l = - \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right) 2 c \quad . \quad (90)$$

Damit folgt für das mechanische Gleichgewicht

$$\boxed{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \right) = - \Delta p \frac{1}{2 c}} \quad \text{und} \quad \boxed{\left(\frac{\partial f}{\partial c} \right) = \Delta p \frac{a}{2 c^2}} \quad . \quad (91)$$

Diese Gleichgewichtsbedingungen entsprechen denen von Kozlov und Winterhalter [98], jedoch verwenden die Autoren in der zweiten Gleichung statt der druck- und krümmungsabhängigen Fläche a die Gleichgewichtsfläche im drucklosen Zustand. Um die molekularen Biegemoduln bei verschiedenen Druckdifferenzen besser vergleichen zu können, wird die zweite Ableitung der freien Energie nach der Krümmung auf eine konstante Fläche a^P bezogen. Der Biegemodul $\tilde{k} = \frac{1}{a^P} \left(\frac{d\kappa}{dc} \right)_{\mathbf{p}_0}$ mit κ aus (90) und $\mathbf{p}_0 = (\tilde{a}_0, \tilde{c}_0)$ ist damit durch

$$\tilde{k} = \frac{1}{a^P} \left(f_{cc} + f_{ac} \left(a_c + \frac{\tilde{a}_0}{\tilde{c}_0} \right) + f_{aa} a_c \frac{\tilde{a}_0}{\tilde{c}_0} - \frac{\Delta p}{2 \tilde{c}_0^2} \left(a_c - \frac{\tilde{a}_0}{\tilde{c}_0} \right) \right) \quad (92)$$

gegeben. Die Ableitung a_c der molekularen Fläche nach der Krümmung lässt sich bei konstantem Volumen aus $V_l = \frac{N a}{2 c}$ und bei konstantem Druck aus (90) zu

$$a_{cV} = \frac{\tilde{a}_0}{\tilde{c}_0} \quad \text{und} \quad a_{cP} = - \frac{1}{f_{aa}} \left(f_{ac} - \frac{\Delta p}{2 \tilde{c}_0^2} \right) \quad (93)$$

bestimmen. Durch Einsetzen in (92) ergibt sich für den Modul bei konstantem Volumen

$$\boxed{\tilde{k}_V = \frac{1}{a^P} \left(f_{cc} + 2 f_{ac} \left(\frac{\tilde{a}_0}{\tilde{c}_0} \right) + f_{aa} \left(\frac{\tilde{a}_0}{\tilde{c}_0} \right)^2 \right)} \quad (94)$$

und für den Modul bei konstantem Druck

$$\boxed{\tilde{k}_p = \frac{1}{a^P} \left(f_{cc} - \frac{1}{f_{aa}} \left(f_{ac} - \frac{\Delta p}{2 \tilde{c}_0^2} \right)^2 + \frac{\Delta p}{\tilde{c}_0^2} \left(\frac{\tilde{a}_0}{\tilde{c}_0} \right) \right)} . \quad (95)$$

Bei verschwindender Druckdifferenz Δp ist der Modul \tilde{k}_p mit dem Biegemodul bei einer konstanten Oberflächenspannung in (25) identisch, wobei sich die Darstellung für die Entwicklung um den planaren Zustand problemlos auf die Entwicklung um $c = \tilde{c}_0$ übertragen lässt. In der durch $f_{ac} = 0$ definierten neutralen Fläche ist der Modul bei konstantem Druck (95) immer kleiner oder gleich dem Modul bei konstantem Volumen (94) ($f_{aa} > 0$). Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Mantelfläche des Zylinders $A = 2 V_l c$ bei Krümmungsänderungen unter Volumenerhalt stark dehnen muss. Die Gleichheit der Moduln tritt bei einer Druckdifferenz von $\Delta p = 2 \tilde{c}_0 \tilde{a}_0 f_{aa}$ auf. Die Form der Gleichung (95) legt nahe, dass der Biegemodul \tilde{k}_p bei negativen Druckdifferenzen das Vorzeichen wechselt und die HII-Phase damit instabil wird. Für die in Abbildung 15 angegebenen Parameterwerte ergibt sich der Nulldurchgang bei $\Delta p = -3.1 \text{ bar}$. Wegen des negativen Druckunterschieds muss in diesem Fall angenommen werden, dass sich die Makromoleküle innerhalb der Zylinder befinden und diese von innen her zum Bersten bringen. Mit steigender Druckdifferenz werden die Zylinder durch den atmosphärischen Außendruck zunehmend komprimiert. Dabei wachsen sowohl die spontane Krümmung \tilde{c}_0 als auch der Biegemodul \tilde{k}_p monoton an, bis bei etwa 850 bar der spontane Krümmungsradius unphysikalisch kleine Werte annimmt.

Aus den Bedingungen (91) lassen sich die Krümmung \tilde{c}_0 und die molekulare Fläche \tilde{a}_0 im Gleichgewicht bestimmen. Hieraus kann auf den Membranradius R^I und die molekulare Fläche a^I am inneren Membranrand geschlossen werden. Weiterhin kann jeweils der Radius R^P ermittelt werden, für den sich die molekulare Fläche a^P im Vergleich zum drucklosen Zustand nicht geändert hat. Abbildung 15 zeigt, dass sich die Daten von Rand et al. [139] mit dem molekularen Modell (80) gut reproduzieren lassen. Dabei sind im Unterschied zu der Publikation von Kozlov und Winterhalter [98] alle verfügbaren Daten gleichzeitig betrachtet worden. Eine Verbesserung der Datenanpassung lässt sich in Abbildung 15 durch die Einführung einer Druckabhängigkeit für den Repulsionsparameter $B_1 = B + B_I p^I$ der Kopfgruppen erreichen. Für die Daten in Abbildung 15 ergab sich dabei ein optimaler Wert von $B_I = 0.04 \frac{\text{\AA}^2}{\text{bar}}$. Da der Innendruck im Bereich zwischen 0 und etwa -300 bar liegt, verringert sich dadurch der Repulsionsparameter von $B = 34 \text{\AA}^2$ mit fallendem Innendruck um bis zu 35%. Dies kann als Indiz für eine Druckabhängigkeit der Kopfgruppenhydratisierung gewertet werden (siehe unten).

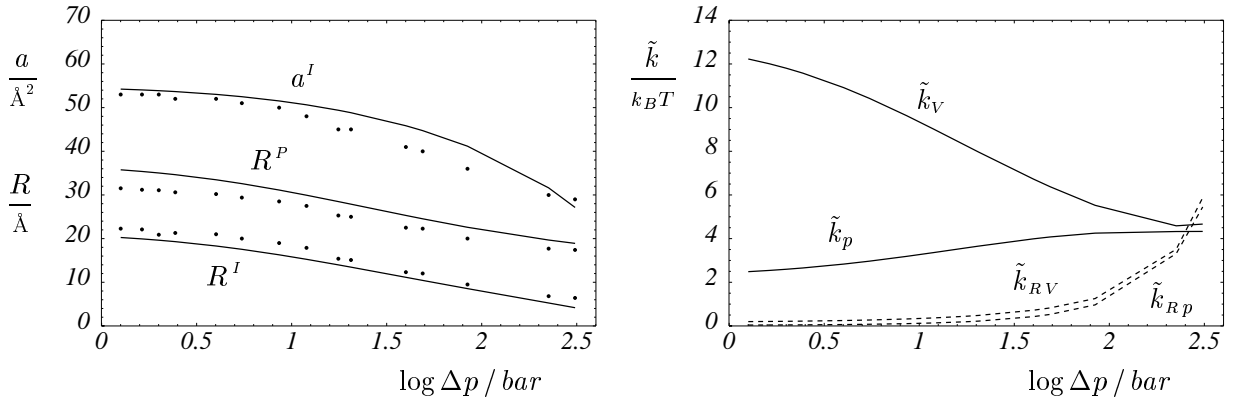


Abb. 15: Links: Strukturparameter einer DOPE HII-Phase als Funktion der osmotischen Druckdifferenz. Innere molekulare Fläche a^I sowie Radien R^P und R^I . Experimentelle Daten aus Rand et al. [139]. Rechts: Modul \tilde{k}_v bei konstantem inneren Volumen und \tilde{k}_p bei konstantem axialen Druck (durchgezogen). Korrespondierende Radiusmoduln \tilde{k}_{RV} und \tilde{k}_{Rp} (gestrichelt). Die Moduln bei konstantem Volumen sind mit einem Faktor $\frac{1}{15}$ skaliert. Molekulares Modell mit einem konstanten Abstand von 4 \AA zwischen den Wechselwirkungsflächen. $B = 34 \text{ \AA}^2$, $B_I = 0.04 \text{ \AA}^2/\text{bar}$, $\varepsilon = 0.32$.

Die Differenz der Moduln \tilde{k}_v und \tilde{k}_p verringert sich erwartungsgemäß mit zunehmender Druckdifferenz Δp (Abbildung 15). Das genaue Verhalten der Moduln hängt jedoch von der Lage der beschreibenden Fläche ab. Während der in der Grafik dargestellte Modul \tilde{k}_p der neutralen Fläche ($f_{ac} = 0$) monoton ansteigt, ist der Modul der Kopfgruppenfläche monoton fallend. Dies ist auf die Transformation $\tilde{k}' = \tilde{k} (1 + \tilde{c}_0 d)^4$ zwischen den Moduln zurückzuführen, wobei $d = \bar{x}' - \bar{x}$ den Abstand zwischen den beschreibenden Flächen bezeichnet. Bei einer Entwicklung um $c = \tilde{c}_0$ gilt für den Abstand zur neutralen Fläche $d_\gamma = f_{ac} (f_a + \tilde{a}_0 f_{aa} - \tilde{c}_0 f_{ac})^{-1}$. In Abbildung 15 beträgt der Abstand zwischen der neutralen Fläche und der Kopfgruppenfläche 5 \AA bei großen und 4 \AA bei kleinen Krümmungsradien. Damit entspricht die neutrale Fläche in guter Näherung der Öl-Wasser-Grenzfläche, ist aber nicht mit dem Ort R^P identisch, an dem die molekulare Fläche gegenüber dem drucklosen Zustand gleich geblieben ist. Ergänzend werden in Abbildung 15 auch die Radiusmoduln $\tilde{k}_R = \tilde{k} \tilde{c}_0^4 (a^P)^2$ gezeigt.

In Hochdruckexperimenten werden amphiphile Systeme einem erhöhten Umgebungsdruck ausgesetzt. Dabei vergrößert sich im Allgemeinen der Wiederholungsabstand g_H des hexagonalen Gitters von HII-Phasen mit steigendem Druck. Da hier Innen- und Außendruck als gleich anzunehmen sind, kann die Ursache für diesen Effekt nicht in einer Änderung der Druckdifferenz gesucht werden. In der Literatur [157, 36, 35, 174] wird eine Zunahme der Kopfgruppenhydratisierung mit wachsendem Druck diskutiert. Die damit verbundene größere Abstoßung der Kopfgruppen hätte einen größeren Zylinderradius zur Folge. Wie Abbildung 16 zeigt, lassen sich die experimentellen Ergebnisse von So et. al [157] mit dem hier verwendeten molekularen Modell

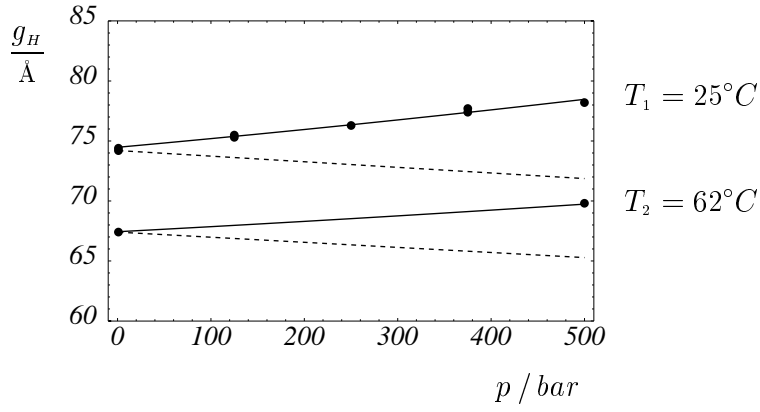


Abb.16: Gitterabstand g_H einer DOPE HII-Phase als Funktion des Umgebungsdruckes. Obere Kurve bei einer Temperatur von $T_1 = 25^\circ\text{C}$, untere Kurve bei $T_2 = 62^\circ\text{C}$. Gestrichelte Kurven jeweils für eine druckunabhängige Kopfgruppenrepulsion ($B_I = 0$). Daten aus So et al. [157]. Druckparameter der Kopfgruppenrepulsion $B_I = 0.0027(T_1) / 0.0026(T_2) \text{ Å}^2/\text{bar}$. Modell mit konstantem Abstand $d = 4 \text{ Å}$. $B = 34 \text{ Å}^2$, $\varepsilon = 0.32(T_1) / 0.29(T_2)$.

nahezu perfekt reproduzieren. Der Parameter für die Druckabhängigkeit der Kopfgruppenrepulsion nimmt mit $B_I = 0.0027 \frac{\text{Å}^2}{\text{bar}}$ einen deutlich kleineren Wert an, als bei den Experimenten zum osmotischen Druck. Dennoch ist die Zunahme des Gitterabstandes allein auf diesen Parameter zurückzuführen, da bei einem druckunabhängigen Repulsionsparameter der Gitterabstand aufgrund der Kompressibilität der Kohlenwasserstoffketten von $\kappa_{hc} = 0.063 \frac{1}{\text{kbar}}$ sinkt (Abbildung 16, gestrichelte Kurven). Die Abweichung des Parameters B_I vom Ergebnis des letzten Abschnitts lässt eine Asymmetrie in der Druckabhängigkeit der Hydratation vermuten, weil der Zylinderinnendruck hier im Gegensatz zum negativen osmotischen Druck positive Werte annimmt. Allerdings ist der Parameter B_I für die Versuche zum osmotischen Druck nicht als kritisch anzusehen, da sich dort die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten bei kleineren Werten für B_I nicht dramatisch verschlechtert. Alle anderen Parameter sind für beide Experimente nahezu identisch. Wird neben der Kopfgruppenrepulsion auch der Repulsionsparameter der Kohlenwasserstoffketten mit dem Druck erhöht, ergibt sich keine zufriedenstellende Anpassung an die Daten. Dies deutet darauf hin, dass die Vergrößerung der Zylinderradien nicht auf eine Änderung der intramolekularen Kräfteverhältnisse bei zunehmender Massendichte zurückzuführen ist, sondern tatsächlich durch eine Steigerung der Kopfgruppenhydratisierung hervorgerufen wird.

4.5 Ellipsoidale Moden bei Mikroemulsionen

Bei Mikroemulsionen sind neben der Größenverteilung der mittleren Tröpfchenradien auch Fluktuationen im Sinne einer Abweichung von der Kugelform von Bedeutung. Die zugehörigen Fluktuationsamplituden gehen unmittelbar in die Auswertung von Streuexperimenten ein

[125, 144, 68, 69, 52]. Die einfachste Abweichung von der Kugelform mit nur einem Symmetriebruch ist ein Rotationsellipsoid. Es wird durch

$$x = \tilde{a} \cos \varphi \cos \theta, \quad y = \tilde{a} \sin \varphi \cos \theta, \quad z = \tilde{b} \sin \theta, \quad (96)$$

mit den Halbachsen \tilde{a} und \tilde{b} sowie den polaren und azimutalen Winkeln $0 \leq \varphi < 2\pi$ und $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ parametrisiert. Die Erscheinungsform eines Rotationsellipsoids wird durch das Verhältnis seiner Halbachsen bestimmt. Für $\tilde{a} > \tilde{b}$ ergeben sich abgeflachte und für $\tilde{a} < \tilde{b}$ gestreckte Formen (Abbildung 17).

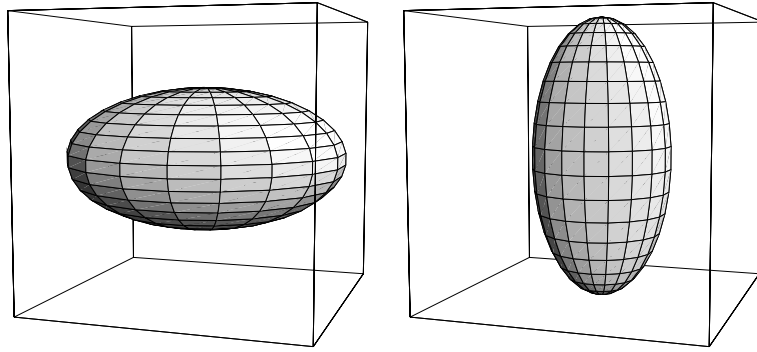


Abb. 17: Abgeflachtes ($\tilde{a} = 2\tilde{b}$, links) und gestrecktes ($\tilde{b} = 2\tilde{a}$, rechts) Rotationsellipsoid.

Die Hauptkrümmungen $\mathbf{c}(\theta) = (c_1(\theta), c_2(\theta))$ lassen sich aus der ersten und zweiten Fundamentalform [48] zu

$$\mathbf{c}(\theta) = \left(\frac{\tilde{b}}{\tilde{a} \bar{r}(\theta)}, \frac{\tilde{a} \tilde{b}}{\bar{r}(\theta)^3} \right) \quad \text{mit} \quad \bar{r}(\theta) = \sqrt{\tilde{a}^2 \sin^2 \theta + \tilde{b}^2 \cos^2 \theta} \quad (97)$$

bestimmen. Die freie Energie (3) ist damit durch

$$F = \int_S \rho(\mathbf{s}) ds = 4\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{f(a(\theta), \mathbf{c}(\theta), \phi(\theta))}{a(\theta)} \tilde{a} \cos \theta \bar{r}(\theta) d\theta \quad (98)$$

gegeben. Für die Winkelabhängigkeit der molekularen Fläche $a(\theta)$ und des Molenbruchs $\phi(\theta)$ wird jeweils ein kubisches Polynom in θ angenommen. Wegen der Symmetrie des Ellipsoids müssen deren Ableitungen bei $\theta = 0$ und $\theta = \frac{\pi}{2}$ verschwinden. Damit verbleiben insgesamt vier freie Parameter, von denen zwei über den Erhalt der Molekülanzahlen N_1 und N_2 und zwei über das Minimieren der freien Energie bestimmt werden (Abschnitt 2.1). Wird die freie Energie als Funktion der inversen Halbachsen $\tilde{c}_1 = \tilde{a}^{-1}$ und $\tilde{c}_2 = \tilde{b}^{-1}$ dargestellt, ergibt sich mit größer werdendem Radius $R_0 = \tilde{a}_0 = \tilde{b}_0$ der Referenzkugel ein zunehmend enger werdendes Energietal, dessen Talsohle in guter Näherung der Kurve für den Flächenerhalt folgt. Bei kleinen Abweichungen von der Kugelform stimmt diese Kurve mit derjenigen für den Volumenerhalt gut überein (Abbildung 18).

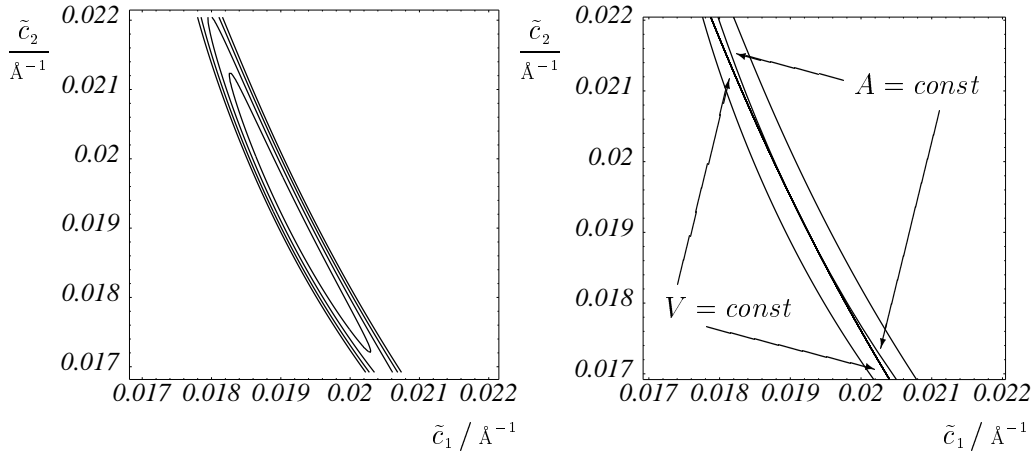


Abb. 18: Links: Konturlinien der freien Energie eines Rotationsellipsoids als Funktion der inversen Halbachsen. Rechts: Konturlinie der freien Energie sowie Kurven für den Flächen- und Volumenerhalt. Referenzkugel mit der Krümmung $\tilde{c}_0 = 0.0192 \text{ \AA}^{-1}$.

Die ellipsoidalen Verformungen können für Mikroemulsionen als vergleichsweise schnell und die Molekülanzahl daher als konstant angenommen werden. Die Biegeenergie $e_b = \frac{F - F_0}{A_0}$ wird entsprechend als die auf die Fläche $A_0 = 4 \pi R_0^2$ der Referenzkugel bezogene Abweichung der freien Energie vom sphärischen Referenzzustand definiert. Die Entwicklung der Biegeenergie ist bis in zweiter Ordnung durch

$$e_b = \tilde{k}_{01} (\tilde{c}_1 - \tilde{c}_0) + \tilde{k}_{02} (\tilde{c}_2 - \tilde{c}_0) + \frac{1}{2} \tilde{k}_1 (\tilde{c}_1 - \tilde{c}_0)^2 + \frac{1}{2} \tilde{k}_2 (\tilde{c}_2 - \tilde{c}_0)^2 + \tilde{k}_{12} (\tilde{c}_1 - \tilde{c}_0) (\tilde{c}_2 - \tilde{c}_0) \quad (99)$$

gegeben, wobei $\tilde{c}_0 = R_0^{-1}$ die Krümmung des sphärischen Referenzzustands bezeichnet. Durch einen Koordinatenwechsel zum Hauptachsensystem der Hesse-Matrix $H = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \tilde{c}_i \partial \tilde{c}_j} \right)_{\mathbf{P}_0}$ kann der gemischte Modul \tilde{k}_{12} eliminiert werden. Im rotierten Koordinatensystem sind die Moduln zweiter Ordnung \tilde{k}_{e1} und \tilde{k}_{e2} gerade die Eigenwerte von H .

Für Mikroemulsionen sind wegen der Unmischbarkeit von Öl und Wasser die Energieänderungen bei konstantem Volumen besonders relevant. Die inversen Halbachsen verhalten sich hierbei entsprechend der Gleichung $\tilde{c}_1^2 \tilde{c}_2 = \tilde{c}_0^3$. Für die Gerade $(\tilde{c}_2 - \tilde{c}_0) = -2(\tilde{c}_1 - \tilde{c}_0)$ ist daher das Volumen in erster Ordnung erhalten. Wird die Abweichung $(\tilde{c} - \tilde{c}_0)$ von der sphärischen Krümmung entlang dieser Geraden gemessen, ergibt sich der Normierungsfaktor $\sqrt{5}$. Der Modul bei konstantem Volumen ergibt sich damit zu $\tilde{k}_v = \frac{1}{5} \left(\tilde{k}_1 + 4\tilde{k}_2 - 4\tilde{k}_{12} + \frac{6}{\tilde{c}_0} \tilde{k}_{02} \right)$. Der Modul \tilde{k}_v kann näherungsweise auch über den biegeelastischen Ansatz (22) mit dem Biegemodul $k = k_\mu$ für die neutrale Fläche berechnet werden. Das Integral der freien Energie (98) ergibt sich dann zu

$$F = F_0 + k_0 M_1 + \frac{1}{2} k M_2, \quad (100)$$

wobei die Momente der mittleren Krümmung durch

$$M_i = 4\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(c_1(\theta) + c_2(\theta) \right)^i \tilde{a} \cos \theta r(\theta) d\theta \quad , \quad i = 1, 2 \quad , \quad (101)$$

definiert sind. Das Integral über die Gaußsche Krümmung liefert bei geschlossenen Membranen einen nur vom Genus der Fläche abhängigen Wert [48]. Dieser Beitrag ist bei elliptischen Verformungen konstant und braucht hier nicht berücksichtigt zu werden. Nach Normierung der Differenz $(\tilde{c}_1 - c_0)$ mit $\sqrt{5}$ ergibt sich aus (100) der Biegemodul \tilde{k}_V^b der biegeelastischen Näherung zu

$$\tilde{k}_V^b = \frac{1}{5 A_0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial c_1^2} \right)_{\mathbf{p}_0} = \frac{32}{25 \tilde{c}_0} k_0 + \frac{96}{25} k \approx \frac{32}{25} (k - \bar{k}) \quad , \quad (102)$$

wobei die Krümmung \tilde{c}_0 der Referenzkugel durch die sphärische Spontankrümmung \hat{c}_0 (29) abgeschätzt wurde.

Als Maß für die Winkelabhängigkeit der molekularen Fläche in Höhe der Kopfgruppen $a_h(\theta)$ und des Molenbruchs $\phi(\theta)$ sind in Abbildung 19 die Ableitungen

$$\Delta a_{hc} = \frac{\partial}{\partial \tilde{c}} \left(a_h \left(\frac{\pi}{2} \right) - a_h(0) \right)_{\mathbf{p}_0} \quad \text{und} \quad \Delta \phi_c = \frac{\partial}{\partial \tilde{c}} \left(\phi \left(\frac{\pi}{2} \right) - \phi(0) \right)_{\mathbf{p}_0} \quad (103)$$

der Differenzen zwischen den jeweiligen Werten am Pol und am Äquator des Rotationsellipsoids dargestellt. Die Krümmung \tilde{c} wird dabei entlang der Richtung der Volumenerhaltung zu gestreckten Formen hin gemessen ($\tilde{c}_1 > \tilde{c}_2$).

Abbildung 19 zeigt den kleineren Eigenwert \tilde{k}_{e2} der Hesse-Matrix sowie die Biegemoduln \tilde{k}_V und \tilde{k}_V^b bei Volumenerhaltung für ein zweikomponentiges Ellipsoid als Funktion der mitt-

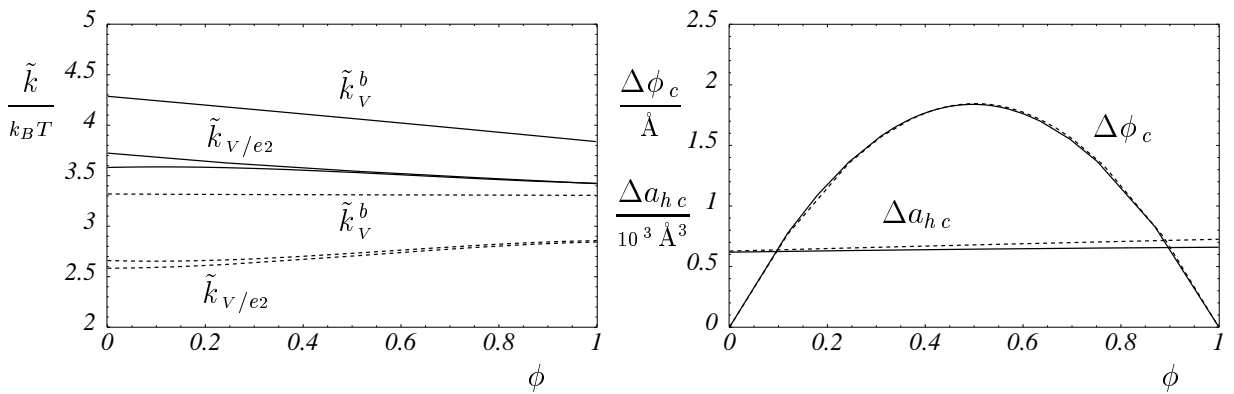


Abb. 19: Links: Biegemoduln \tilde{k}_V und \tilde{k}_V^b bei konstantem Volumen sowie Modul \tilde{k}_{e2} entlang des Eigenvektors der Hesse-Matrix mit dem kleineren Eigenwert als Funktion der mittleren Zusammensetzung ϕ . Der Modul \tilde{k}_V hat gegenüber dem Modul \tilde{k}_{e2} jeweils den etwas größeren Wert. Rechts: Ableitungen Δa_{hc} und $\Delta \phi_c$ bei konstantem Ellipsoidvolumen. Modell mit konstantem Volumen $v_d = 2.5 \text{\AA}^3$ (durchgezogen) und konstantem Abstand $d = 2.5 \text{\AA}$ (gestrichelt). $B = 35 \text{\AA}^2$, $\varepsilon = 0.55$, $\varrho = 1.1$.

leren Zusammensetzung ϕ . Dabei wurde von konstanten Kopfgruppenparametern ausgegangen ($u = 0$, Abschnitt 4.1). Die Moduln \tilde{k}_{e2} und \tilde{k}_v sind nahezu identisch, da die Richtung der Volumenerhaltung mit der des Eigenvektors gut übereinstimmt. Der Modul \tilde{k}_v^b der biegeelastischen Näherung ist um etwa 20 % größer als der Modul \tilde{k}_v . Dies kann auf die fehlende globale Minimierung der Verteilungen der molekularen Fläche und des Molenbruchs zurückgeführt werden. Aus der rechten Teilgrafik ist ersichtlich, dass die Polarisierung der Molekülverteilung bei einer äquimolaren Mischung maximal ist, und sich die zweite Molekülart aufgrund ihrer höheren Spontankrümmung ($\varrho > 1$) bei gestreckten Ellipsoiden an den Polen konzentriert ($\Delta\phi_c > 0$). Die Verteilung der Kopfgruppenfläche hängt nur wenig von der Molekülzusammensetzung ab, wobei die Kopfgruppenfläche selbst erwartungsgemäß bei gestreckten Formen zu den Polen hin zunimmt ($\Delta a_{hc} > 0$).

4.6 Bischicht-Ellipsoide

Geschlossene Bischicht-Membranen werden als *Vesikel* bezeichnet. Ihre Größe ist sehr variabel. Kleine Vesikel haben einen Durchmesser von einigen 100 Å, während Riesenvesikel makroskopische Ausmaße von bis zu 100 μm erreichen können [154]. Für die weiteren Rechnungen wird von einem Vesikelradius von etwa 1000 Å ausgegangen. Bei einer Kugel ist die Molekülzahl der Membran proportional zur Fläche, während die Ableitung der Fläche nach der Krümmung proportional zum Volumen ist. Daher vergrößert sich die durch eine Krümmungsänderung hervorgerufene Änderung der molekularen Fläche mit zunehmendem Kugelradius. Entsprechend verengt sich bei Ellipsoiden das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Energietal als Funktion der inversen Halbachsen (Abbildung 18). Bei Vesikeln erscheint es aus diesem Grund nicht immer sinnvoll, die freie Energie durch ein quadratisches Funktional anzunähern. Dies trifft besonders dann zu, wenn der Energieverlauf auch außerhalb der direkten Umgebung einer Kugel untersucht werden soll. Entsprechend wird in Abbildung 20 die freie Energie für einen Deformationsweg entlang des Energietals dargestellt. Dieser Weg entspricht nahezu ideal der Kurve für die Erhaltung der Bischichtmittelfläche. Die Bogenlänge des Weges wird jeweils relativ zur Referenzkugel gemessen. In Abbildung 20 entspricht demnach der Wert $\Delta\tilde{c} = 0$ dem Zustand $\tilde{c}_1 = \tilde{c}_2 = \tilde{c}_0$. Der Variationsparameter der Kurvenschar ist die Anzahl der Moleküle, die der äußeren Monoschicht gegenüber dem Gleichgewichtszustand hinzugefügt bzw. entnommen ist. Der Gleichgewichtszustand ist hierbei durch die Gleichheit der chemischen Potenziale in der externen und internen Monoschicht und ein verschwindendes, auf eine reine Kugelkrümmung bezogenes Biegemoment festgelegt. Eine osmotische Druckdifferenz wird nicht betrachtet.

Neben dem in den Abschnitten 2.1 und 2.4 dargestellten Verfahren für die Berechnung der freien Energie amphiphiler Membranen werden auch vergleichende Rechnungen mit dem

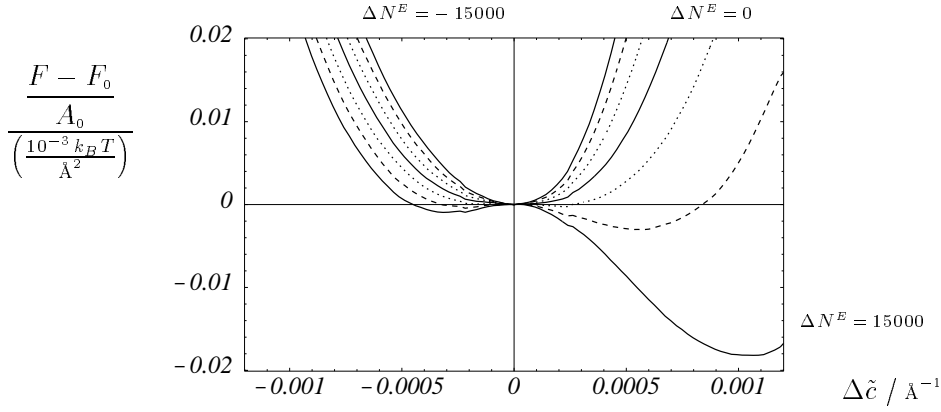


Abb. 20: Differenz zwischen der freien Energie eines Rotationsellipsoids und einer Kugel als Funktion der Abweichung $\Delta\tilde{c}$ vom sphärischen Referenzzustand. Die Abweichung entspricht der Bogenlänge entlang der Talsohle der freien Energie, die mit der Kurve für den Flächenerhalt nahezu ideal übereinstimmt. Der Scharparameter ist die Änderung ΔN^E der Molekülzahl in der äußeren Monoschicht in Schritten von 5000. Der Radius des sphärischen Referenzvesikels bei $\Delta N^E = 0$ ist $R_0 = 1000 \text{ \AA}$. Modell mit konstantem Abstand $d = 4 \text{ \AA}$. $B = 32 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0.55$, $\rho = 1.1$, $\phi = 0.4$.

Area-Difference-Elasticity-Modell (ADE-Modell) [124, 127, 156, 88, 47, 154] durchgeführt. Bei Erhaltung der Bishichtmittelfläche und in Abwesenheit einer osmotischen Druckdifferenz ist für dieses Modell die freie Energie durch

$$F = \frac{1}{2} k \int_S \left(c_1(\mathbf{s}) + c_2(\mathbf{s}) \right)^2 ds + \frac{k_a}{2A} \left(\Delta A - \Delta A_0 \right)^2 \quad (104)$$

gegeben. Die Flächendifferenzen sind hierbei durch

$$\Delta A = 2 d_n \int_S \left(c_1(\mathbf{s}) + c_2(\mathbf{s}) \right) ds \quad \text{und} \quad \Delta A_0 = \left(N^E - N^I \right) a_0 \quad (105)$$

definiert. Weiterhin bezeichnet $k_a = 2 a_0 f_{aa}$ den *Kompressionsmodul* der Bishicht und d_n den Abstand der neutralen Flächen der Monoschichten zur Bishichtmittelfläche.

Wie Abbildung 20 zeigt, lässt sich die Kugelform gegenüber ellipsoidalen Formen nur dann destabilisieren, wenn Moleküle zur äußeren Monoschicht hinzugefügt werden. Eine Entnahme führt umgekehrt zu einer Stabilisierung. Dieses Ergebnis lässt sich verstehen, wenn davon ausgegangen wird, dass die laterale Kompression der Moleküle den Hauptbeitrag zur elastischen Energie liefert. Denn gegenüber der Bishichtmittelfläche nach außen bzw. nach innen verschobene Parallellflächen vergrößern bzw. verkleinern sich sowohl für abgeflachte als auch für gestreckte Ellipsoide (Abbildung 21). Diese Deformationen sind daher energetisch günstig, wenn sich gegenüber dem Gleichgewichtszustand in der äußeren Schicht mehr und in der inneren Schicht weniger Moleküle befinden. Im umgekehrten Fall erhöht sich entsprechend die Energie.

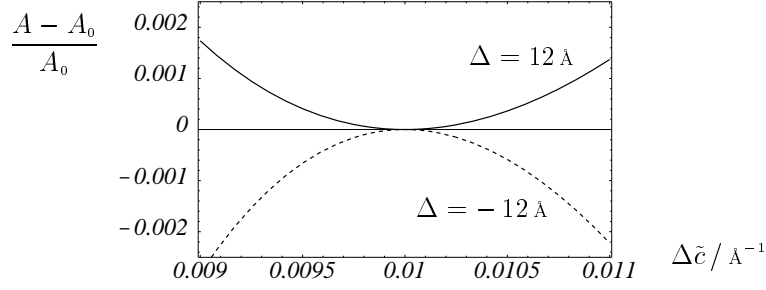


Abb. 21: Relative Flächenänderung einer um 12 \AA nach außen (durchgezogen) und nach innen (gestrichelt) parallelverschobenen Fläche bei einer ellipsoidalen Verformung entlang der Kurve für den Flächenerhalt der Bilschichtmittelfläche. Die linke Seite entspricht abgeflachten, die rechte Seite gestreckten Formen.

Das ADE-Modell zeigt in Abbildung 22 dasselbe Verhalten wie die molekularen Rechnungen in Abbildung 20. Jedoch liegen die Minima bei größeren Abweichungen von der Kugelform. Auch erscheinen die Kurven bei negativen Molekülzahländerungen weniger symmetrisch. Die Energiedifferenzen liegen um etwa einen Faktor 3 über denen der Abbildung 20. Das Verhältnis ist jedoch recht stark von dem verwendeten Abstand d_n zur neutralen Fläche abhängig. Prinzipiell ergibt sich eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen den Modellen.

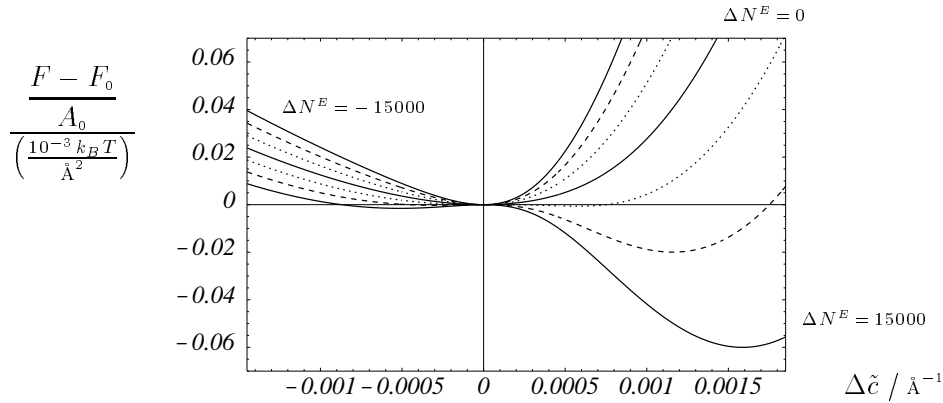


Abb. 22: ADE-Modell bei konstanter Ellipsoidfläche. Sonst wie Abbildung 20. Biegemodul $k = 9.3 k_B T$, Kompressionsmodul $k_a = 0.58 k_B T / \text{\AA}^2$, Abstand zur neutralen Fläche der Monoschichten $d_n = 12 \text{ \AA}$.

Die metastabilen Energieminima auf der linken Seite der Abbildungen 20 und 22 gehören zu abgeflachten Ellipsoiden. Diese sind von den gestreckten Formen der rechtsseitigen Minima durch eine Energiebarriere getrennt. In der Literatur [154] wird vermutet, dass in solchen Energielücken asymmetrische Membranformen liegen können, die hier wegen der Beschränkung auf Rotationsellipsoide nicht berücksichtigt sind. Für das metastabile abgeflachte und das stabile gestreckte Ellipsoid, dass sich bei Hinzufügen von $\Delta N^E = 15000$ einkettigen bzw. 7500 zweikettigen Molekülen bei $\Delta\tilde{c} = -0.0003 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $\Delta\tilde{c} = 0.001 \text{ \AA}^{-1}$ ausbildet, sind in Ab-

bildung 23 die Verläufe der in der Bilschichtmitte gemessenen molekularen Fläche $a(\theta)$ und der auf die Teilchendichte \tilde{a}_0^{-1} der Referenzkugel normierten Moleküldichte $\phi_a(\theta) = \frac{\phi(\theta)}{a(\theta)} \tilde{a}_0$ dargestellt. Die molekulare Fläche ändert sich für die abgeflachten und die gestreckten Formen jeweils umgekehrt, wobei sich die äußere und innere Monoschicht erwartungsgemäß gegensinnig verhalten. Der Mittelwert der normierten Moleküldichte ist nur scheinbar vom Mittelwert 0.4 verschieden, da die dargestellten Funktionen bei der Integration noch mit dem Flächenelement des Rotationsellipsoids gewichtet werden.

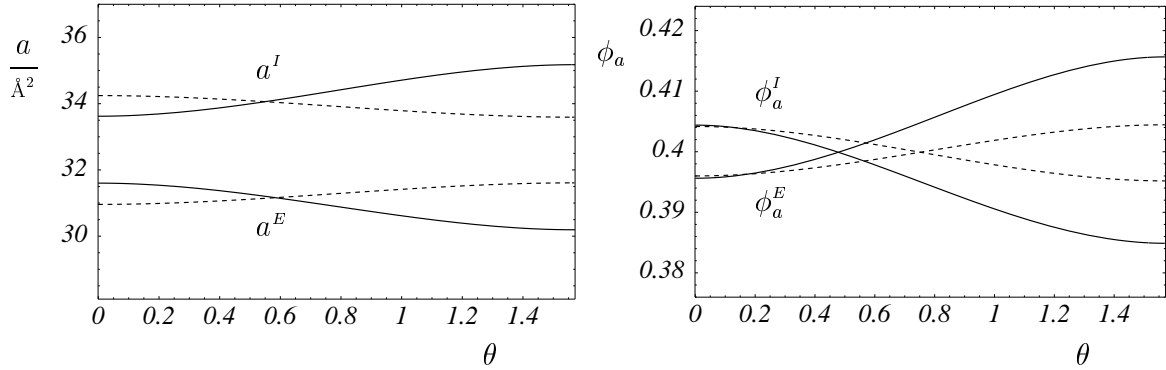


Abb.23: Links: Molekulare Flächen $a^{E/I}$ der äußeren und inneren Monoschicht als Funktion des Winkels θ für das energetisch minimale gestreckte Ellipsoid (durchgezogen) und die metastabile abgeflachte Form (gestrichelt). Rechts: Analoge Darstellung für die normierten Moleküldichten.

Abschließend wird der Einfluss eines nichtidealen Mischungsverhaltens auf die Elastizität von Vesikeln untersucht. Hierbei zeigt sich, dass es für die gleichen Parameterwerte wie in Abbildung 11 (S.38), wie erwartet, nicht zu einer Destabilisierung der sphärischen Form durch eine spontane Entmischung der beiden Molekülarten kommt ($k_\mu > 0$). Daher ist es sinnvoll, sich wieder der quadratischen Entwicklung um den sphärischen Zustand zuzuwenden. In Abbildung 24 ist der Biegemodul \tilde{k}_{e2} für elliptische Verformungen als Funktion des Molenbruchs ϕ dargestellt, wobei \tilde{k}_{e2} wie bei Monoschichten definiert ist (Abschnitt 4.5). In Abbildung 11 (S.38), kommt es bei einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülarten ($u = v = 0.32$) bei mittleren Zusammensetzungen zu einer starken Verkleinerung des Biegemoduls k_μ bei konstanten chemischen Potenzialen. Dieses Verhalten findet sich auch für den Modul \tilde{k}_{e2} in der hier gezeigten Abbildung 24 wieder. Das analoge Verhalten der beiden Moduln lässt sich dadurch erklären, dass die chemischen Potenziale im ellipsoidal verformten Vesikel räumlich konstant und damit für alle im Vesikel auftretenden Krümmungen gleich sind. Die Änderung der chemischen Potenziale hängt somit nur von der globalen Formänderung ab. Sie kann sehr klein sein, wenn sich, wie hier, positive und negative Krümmungsänderungen in etwa die Waage halten. In diesem Fall können die chemischen Potenziale als näherungsweise konstant angesehen werden. Da der Gaußsche Modul \bar{k} bei geschlossenen Formen keine Rolle

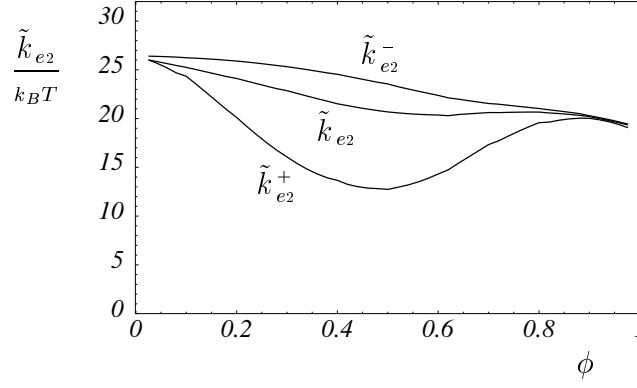


Abb. 24: Biegemodul \tilde{k}_{e2} für elliptische Verformungen als Funktion der Zusammensetzung ϕ . Superskripte: (+): abstoßende Wechselwirkung zwischen den Kopfgruppen beider Molekülarten ($u = +0.32$, Neigung zur Phasentrennung), (−): anziehende Wechselwirkung zwischen den Kopfgruppen ($u = -0.32$, Mischungsneigung). Modell mit konstantem Abstand $d = 4 \text{ \AA}$. $B = 32 \text{ \AA}^2$, $\varepsilon = 0.55$, $\varrho = 1.6$.

spielt, lassen sich die Moduln k_μ und \tilde{k}_{e2} , bei Vernachlässigung der räumlichen Verteilung der molekularen Fläche und des Molenbruchs, direkt miteinander in Beziehung setzen (Abschnitt 4.5). Das erklärt das analoge Verhalten der beiden elastischen Konstanten und weist darauf hin, dass der Modul bei konstanten chemischen Potenzialen für die vereinfachende Beschreibung dieses Systems besser geeignet ist als der Modul bei konstanter Oberflächenspannung. Letzterer zeigt in Abbildung 11 (S. 38, links oben, gestrichelte Linien) eine zu geringe Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich die elastischen Eigenschaften von Mikroemulsionen und Vesikeln durch geeignete Mischungen verschiedener amphiphiler Moleküle fast beliebig steuern lassen. Dabei scheinen nicht primär die physischen Eigenschaften der einzelnen Moleküle an sich, sondern das nichtideale Mischungsverhalten, d.h. die Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle untereinander, die entscheidende Rolle zu spielen. Mit Hilfe allgemein gehaltener phänomenologischer Ansätze leiten auch Leibler [108] und Seifert [156, 154] eine durch die inhomogene Verteilung der Molekülzusammensetzung induzierte Änderung des Biegemoduln k her. Als Ursache für die inhomogene Molekülverteilung wird eine krümmungsinduzierte Phasensegregation der Moleküle betrachtet. Dabei wird allgemein angenommen, dass die Phasensegregation mit den physischen Eigenschaften der einzelnen Moleküle, typischerweise der Spontankrümmung, zusammenhängt [20], wobei implizit auf eine einkomponentige Membran der jeweils betrachteten Molekülart Bezug genommen wird. Die Ergebnisse in Abbildung 24 legen nahe, dass die von Leibler [108] und Seifert [156, 154] eingeführten Parameter auch bei sehr unterschiedlichen Spontankrümmungen der Moleküle ($\varrho = 1.6$) nur für nichtideale Mischungen ($u \neq 0$) signifikant von null verschieden sind. In diesem Zusammenhang sind besonders

die von Cevc et al. [25, 20, 21, 22] eingeführten ultraflexiblen Liposomen zur transdermalen Wirkstoffapplikation zu nennen. Diese als Transfersomen bezeichneten Vesikel erhalten ihre besonderen Eigenschaften ebenfalls erst durch eine geeignete Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Molekülsorten. Die dabei erzielten Steigerungen in der Flexibilität gegenüber normalen Liposomen äußern sich in einer Reduktion des Biegemoduls um mehr als eine Größenordnung [21]. In Abbildung 24 ergibt sich maximal ein Faktor 2, jedoch kann der Modul k_μ durch eine Erhöhung des Wechselwirkungsparameters u entsprechend verkleinert und sogar in den Bereich negativer Werte gedrängt werden.

Der nichtideale Mischungsansatz bietet auch eine mögliche Erklärung für die molekulare Artenvielfalt innerhalb biologischer Membranen [62, 75]. Denn besonders in der Nähe von Phasenübergängen kann ein Organismus offenbar die elastischen Eigenschaften von Membranen durch kleine Änderungen der Membranzusammensetzung sehr effizient steuern. Natürlich greift dieses Erklärungsschema nur einen Aspekt der Membranfunktion heraus. Die Ausbildung einer geeigneten Permeabilitätsbarriere sowie Wechselwirkungen mit Membranproteinen und Signalmolekülen spielen für die evolutionäre Entwicklung der Membranzusammensetzung sicherlich eine mindestens ebenso wichtige Rolle.

Nachdem die Behandlung einiger anwendungsnaher Beispiele abgeschlossen ist, werden in dem sich nun anschließenden Kapitel wieder theoretische Fragestellungen im Vordergrund stehen. Dabei wird eine detaillierte Behandlung der Kohlenwasserstoffketten amphiphiler Moleküle vorgestellt und mit einigen phänomenologischen Ansätzen für die Kettenenergie verglichen.

5 Mean-Field Kettenstatistik

Für die freie Energie der Kohlenwasserstoffketten amphiphiler Moleküle steht ein gut entwickelter statistischer Ansatz von Ben-Shaul zur Verfügung [10, 8, 9]. In dem ersten der drei folgenden Abschnitte wird dieser Ansatz zusammen mit zwei phänomenologischen Kettenmodellen vorgestellt. Danach wird untersucht, inwieweit sich die Ergebnisse der numerisch recht aufwendigen Kettenstatistik mit den einfacheren phänomenologischen Modellen reproduzieren lassen. Der dritte Abschnitt befasst sich mit der Kopplung der Kohlenwasserstoffketten in Bilschichten. Alle Untersuchungen beziehen sich dabei auf einkomponentige Membranen. Die numerischen Rechnungen zur Kettenstatistik wurden jeweils für gesättigte Fettsäureketten mit 14 Kohlenstoffatomen durchgeführt.

5.1 Modelle für die freie Energie der Kohlenwasserstoffketten

Nach einem Skalierungsansatz von de Gennes [40] steigt die Kettenenergie für lange Polymere quadratisch mit deren Länge b an. Für amphiphile Membranzmoleküle kann angenommen werden, dass die Kohlenwasserstoffketten eine optimale Gleichgewichtslänge b_0 besitzen. Dies führt auf die von May [122, 120, 90] verwendete Kettenenergie

$$f_c = \frac{1}{2} D_b \left(b(a, \mathbf{c}) - b_0 \right)^2 . \quad (106)$$

Die Kettenlänge $b(a, \mathbf{c})$ wird dabei als Funktion der molekularen Fläche a und der Krümmungen \mathbf{c} so bestimmt, dass das molekulare Kettenvolumen ν_c bei Zustandsänderungen erhalten bleibt. Für eine planare Membran hängt die Kettenlänge mit der molekularen Fläche über $b = \frac{\nu_c}{a}$ zusammen. Wird dies in Gleichung (106) eingesetzt und eine effektive Wechselwirkungsfläche der Ketten bei x_c eingeführt, ergibt sich der phänomenologische Ansatz

$$f_c = \frac{1}{2} D_a \left(\frac{1}{a(x_c, a, \mathbf{c})} - \frac{1}{a_{c0}} \right)^2 . \quad (107)$$

Bei Vernachlässigung der Gleichgewichtslänge b_0 bzw. der inversen Fläche a_{c0}^{-1} ergibt sich für $D_a = \tilde{\gamma} B^3 (1 - \varepsilon)$ aus (107) der Kettenterm aus Abschnitt 4.1. Das Modell (107) ist mit Erfolg bereits von May und Ben-Shaul [121, 119] eingesetzt worden um die Biegeelastizität zweikomponentiger amphiphiler Membranen mit Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge zu untersuchen. Die Einführung einer effektiven Wechselwirkungsfläche wird durch das ausgeprägte Maximum des lateralen Kettendruckes im Bereich der obersten CH_2 -Gruppen [10, 9, 119] gerechtfertigt. Durch den frei wählbaren Abstand bzw. das frei wählbare Volumen zwischen der Öl-Wasser-Grenzschicht und der effektiven Wechselwirkungsfläche der Ketten verfügt das zweite Modell über einen zusätzlichen freien Parameter. Jedoch erlaubt dieser zusätzliche Parameter keine

signifikant bessere Anpassung an die numerischen Daten der Kettenstatistik, die hier als Referenzmethode für die Beurteilung der beiden phänomenologischen Ansätze herangezogen wird.

In der Literatur [10, 8, 9, 163, 53, 119] existieren ausführliche Einführungen in die Single-Chain Mean-Field Kettenstatistik von Ben-Shaul. Daher werden ihre Grundlagen nur kurz skizziert. In dem Ansatz werden die CH_2 -Gruppen der Kohlenwasserstoffketten durch Punkte repräsentiert, deren relative Position zueinander durch das Rotational Isomeric State (RIS) Modell [54, 17] gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit

$$P(\zeta) = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{\epsilon(\zeta)}{k_B T} - \frac{1}{k_B T} \int_{x'}^{x^E} \pi(x) \phi(x, \zeta) dx \right) \quad (108)$$

einer Kettenkonformation ζ wird so bestimmt, dass die Dichte der CH_2 -Segmente im Inneren der Membran homogen ist. Dabei charakterisiert ζ den Zustand einer Kette durch eine RIS-Sequenz, also eine Abfolge von trans-, gauche⁺- und gauche⁻-Bindungen (dies betrifft die Rotationswinkel zwischen benachbarten CH_2 -Gruppen) sowie eine zufällige Orientierung innerhalb des hydrophoben Membrankerns (Abbildung 25).

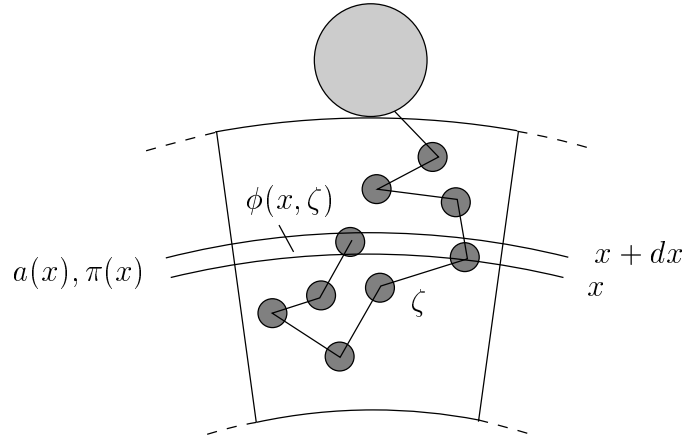


Abb. 25: Geometrisches Modell zur Kettenstatistik

In (108) ist $Z = \sum_{\zeta} P(\zeta)$ die Zustandssumme, $\epsilon(\zeta)$ die interne trans-gauche Energie (gauche-Bindungen haben eine um $1.175 k_B T$ höhere Energie als trans-Bindungen) und $\phi(x, \zeta) dx$ das von der Kette in einer dünnen Schicht der Dicke dx beanspruchte Volumen (Abbildung 25). Der Lagrange-Multiplikator $\pi(x)$, der auch als *lateral Druck* bezeichnet wird, stellt sicher, dass die Membranfläche $a(x)$ mit der mittleren durch die Ketten beanspruchten Fläche $\langle \phi(x) \rangle = \sum_{\zeta} P(\zeta) \phi(x, \zeta)$ übereinstimmt. Die Gleichung $\langle \phi(x) \rangle = a(x)$ ist dabei simultan für alle x zu lösen. Die molekulare freie Energie einer Kohlenwasserstoffkette lässt sich durch

$$\begin{aligned}
f_c &= \sum_{\zeta} P(\zeta) \left(\epsilon(\zeta) + k_B T \ln P(\zeta) \right) \\
&= -k_B T \ln Z - \int_{x^I}^{x^E} \pi(x) a(x) dx
\end{aligned} \tag{109}$$

berechnen. Die Auswertung dieses Ausdrucks erfolgt durch Enumeration der RIS-Sequenzen. Für jede RIS-Sequenz wird jeweils eine Stichprobe von Orientierungen der Kette im hydrophoben Membraninneren gezogen. Die Gesamtanzahl der Konformationen ζ ist daher gleich dem Produkt aus den möglichen RIS-Sequenzen und dem gewählten Stichprobenumfang für die Orientierungen. Das Integral über die Membrandicke wird für die numerischen Rechnungen diskretisiert, wobei die Membran in Schichten von etwa $0.5 - 1.0 \text{ \AA}$ Dicke eingeteilt wird. Der laterale Druck lässt sich dann mit algebraischen Standardmethoden wie dem Broyden-Verfahren [138] iterativ berechnen. Für die Rechnungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein schnelles, auf Zeiger-Arithmetik basierendes Programm in C++ erstellt. Damit können Kohlenwasserstoffketten mit 14–16 CH_2 -Gruppen und einem Stichprobenumfang von 50 zufälligen Orientierungen auf einer normalen Workstation problemlos bewältigt werden.

Bei Bischichten impliziert die Inkompressibilitätsannahme ein konstantes Volumen des hydrophoben Membrankerns. Die halbe hydrophobe Dicke der planaren Bischicht ist durch $b = \frac{\nu_c}{a}$ gegeben. Das Kettenvolumen $\nu_c = (n + 1) \nu_{\text{CH}_2}$ berechnet sich aus der Anzahl n der Kohlenstoffatome und dem mittleren Volumen $\nu_{\text{CH}_2} = 27 \text{ \AA}^3$ einer Methylengruppe. Für die terminale Methylgruppe wird das doppelte Volumen veranschlagt. Bei Monoschichten hängt die effektive Membrandicke von der Art des Lösungsmittels ab, das sich auf der Kettenseite der Membran befindet [161, 10]. Sind die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten im Lösungsmittel nicht löslich, entspricht die hydrophobe Dicke dem Ausdruck für Bischichten. Sind hingegen die Ketten im Lösungsmittel gut löslich, und davon wird im Weiteren ausgegangen, ist der Übergang zwischen Ketten und Lösung fließend. Die Ketten müssen in diesem Fall nur die Ungleichung $\langle \phi(x) \rangle \leq a(x)$ erfüllen. Die strenge Gleichheit bestimmt dabei die Region, in der die Ketten in direktem Kontakt miteinander stehen und der laterale Druck $\pi(x)$ positive Werte annimmt. Für alle anderen x -Werte ist die mittlere von einer Kette eingenommene Fläche $\langle \phi(x) \rangle$ bereits bei verschwindendem lateralen Druck kleiner als die geometrische Fläche $a(x)$. Der atmosphärische Druck kann dabei im Allgemeinen vernachlässigt werden. Bei einer sehr großen molekularen Fläche kann die Ungleichung bereits dann erfüllt sein, wenn der laterale Druck überall verschwindet. In diesem Fall haben die Ketten benachbarter Moleküle keinen Kontakt mehr untereinander. Da aus numerischen Gründen von der sogenannten *Pyramiden-Approximation* [10] Gebrauch gemacht wird, verschwindet in diesem Fall der Kettenanteil der biegeelastischen Moduln. Dies liegt darin begründet, dass für die Pyramiden-Approximation die

interne trans-gauche Energie, die Menge der zulässigen Kettenkonformationen und die Zuordnung der CH_2 -Gruppen zu den einzelnen Schichten unabhängig von der Membrankrümmung sind.

Die Single-Chain Mean-Field Methode vernachlässigt Korrelationen zwischen den Ketten benachbarter Moleküle und überschätzt wegen der zu groß angesetzten Anzahl an möglichen Konformationen die Höhe des lateralen Drucks. Eine Enumeration aller Konformationen unter Einbeziehung der Nachbarn erscheint aus numerischen Gründen derzeit nicht sinnvoll. Eine erste Korrektur könnte analytisch über die Einführung von winkelabhängigen *a priori* Wahrscheinlichkeiten für die Orientierung der Ketten erfolgen. Da in der hier dargestellten Methodik die CH_2 -Gruppen den hydrophoben Membrankernen nicht verlassen dürfen, ist jedoch bereits ein Teil der Konformationen entfernt, die mit großer Wahrscheinlichkeit zu Überschneidungen mit den Nachbarmolekülen führen würden (excluded volume conflict).

5.2 Modellvergleich für die Kettenenergie

Um die beiden phänomenologischen Ansätze (106) und (107) mit den numerischen Resultaten der Kettenstatistik zu vergleichen, werden die freien Parameter der phänomenologischen Modelle so bestimmt, dass die Entwicklungskoeffizienten der freien Energie (7) mit denen der Kettenstatistik möglichst gut übereinstimmen. Hierbei werden die sechs Koeffizienten als Funktion der molekularen Fläche (Abbildung 28, S. 63) jeweils auf ihr Maximum im Anpassungsbereich (hier $30 \text{ \AA}^2 < a_0 < 35 \text{ \AA}^2$) normiert und die Summe der quadratischen Abweichungen minimiert (weighted least squares). Die verschiedenen Kettenmodelle werden jeweils mit dem Opposing-Forces-Modell für die Öl-Wasser-Grenzschicht und die Kopfgruppen wie in (80) kombiniert, wobei im Kopfgruppenterm $\varepsilon = 0.5$ gesetzt wird. Nachfolgend sind fünf verschiedene Modellvarianten getestet worden. Dies sind die Modelle (106) und (107) jeweils mit und ohne die Parameter b_0 bzw. a_{c0} und eine Kombination aus den beiden vollen Modellen. Von diesen werden jedoch nur das Modell (106) ohne b_0 (Modell *b*), das Modell (107) ohne a_{c0} (Modell *a*) und das Kombinationsmodell mit sowohl b_0 als auch a_{c0} (Modell *c*) graphisch dargestellt.

Abbildung 26 zeigt die Spontankrümmung und den Kompressionsmodul $k_a = a_0 f_{aa}$ als Funktion des Repulsionsparameters B der Kopfgruppen für eine einkomponentige Monoschicht. Die molekulare Fläche a_0 variiert in dem betrachteten Bereich zwischen 30 und 35 \AA^2 , wobei die genauen Intervallgrenzen für die einzelnen Modelle etwas unterschiedlich sind. In Abbildung 27 werden der Biegemodul $k = k_\gamma$ bei konstanter Oberflächenspannung und der Gaußsche Modul \bar{k} dargestellt. Hierbei fällt zunächst auf, dass die Biegemoduln aufgrund des geänderten Kettenterms bei deutlich größeren Absolutwerten liegen als bei dem einfachen Modell (80) in Abbildung 9 (S. 35). Der Modul k ist dabei um etwa einen Faktor 3, der Absolutwert von

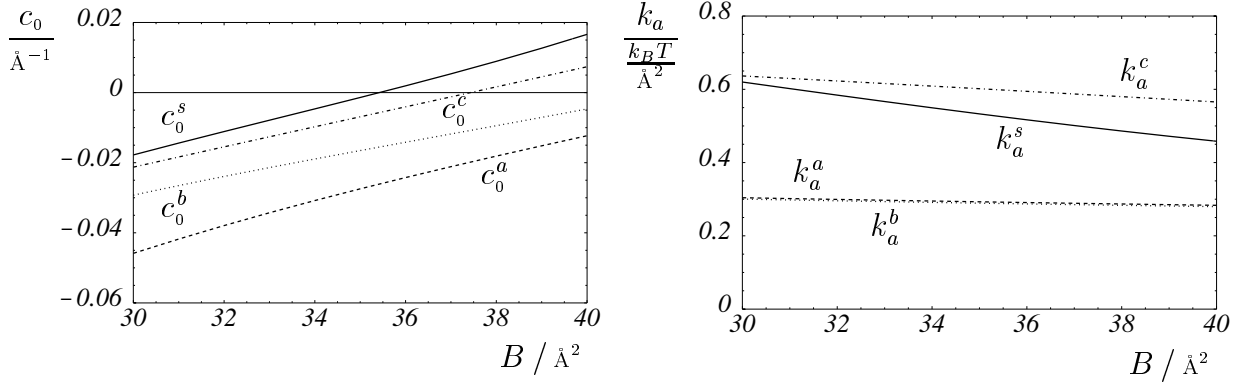


Abb. 26: Spontankrümmung c_0 (links) und Kompressionsmodul k_a (rechts) als Funktion des Repulsionsparameters B der Kopfgruppen. Die Modelle unterscheiden sich im Kettenanteil. (s) : Kettenstatistik (durchgezogen), (b) : Modell (106) mit $b_0 = 0$ (punktiert), (a) : Modell (107) mit $a_{c_0}^{-1} = 0$ (gestrichelt), (c) : Kombinationsmodell (siehe Text) (strich-punktiert). Molekulares Modell mit einem konstanten Abstand $d = 2.5 \text{ \AA}$ zwischen Grenz- und Kopfgruppenfläche.

\bar{k} um etwa einen Faktor 2 erhöht. Die Spontankrümmung c_0 liegt für alle Modelle in einem realistischen Bereich, differiert jedoch recht stark zwischen den Modellen. Am besten stimmt hier das Kombinationsmodell c mit der Kettenstatistik überein. Dieses Modell liefert auch für den Kompressionsmodul k_a die besten Resultate. Bei den Biegemoduln k und \bar{k} zeigt das Modell a die geringsten Abweichungen zur Kettenstatistik, während das Modell b die Verläufe qualitativ am besten wiedergibt.

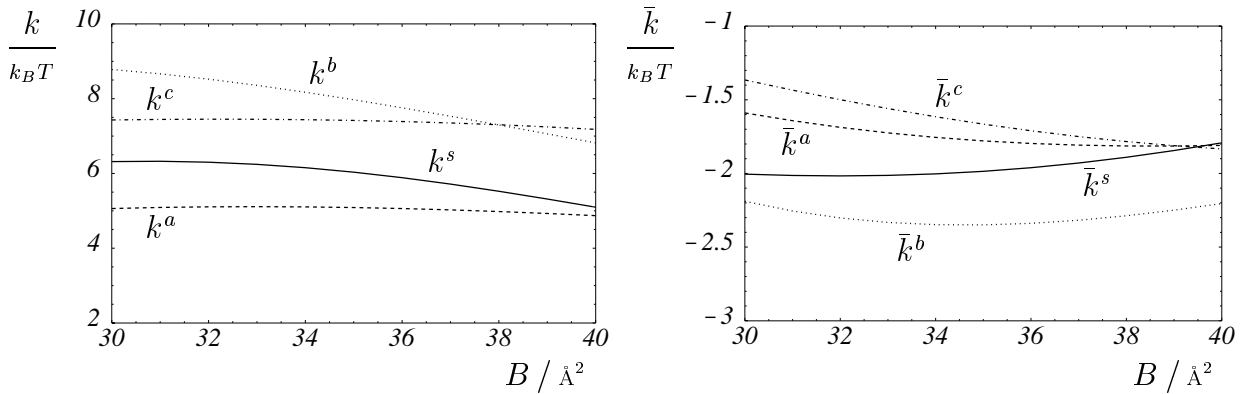


Abb. 27: Biegemodul $k = k_\gamma$ (links) und Gaußscher Modul \bar{k} (rechts). Sonst wie Abbildung 26.

Ein ähnlich gemischtes Bild ergibt sich auch für die Modelle mit den zusätzlichen Parametern b_0 und a_{c_0} . Es lässt sich auch hier kein eindeutig bestes Modell ermitteln. Lediglich der Kompressionsmodul k_a und die Spontankrümmung c_0 werden von den Modellen mit den zusätzlichen Parametern etwas besser wiedergegeben. Der genaue Verlauf der jeweiligen Kurven hängt, besonders für k und \bar{k} , vom gewählten Anpassungsintervall der Fläche a_0 ab. Die Gleichgewichtslänge der Ketten nimmt im Modell (106) typischerweise Werte um $b_0 = 10 \text{ \AA}$ an,

die Gleichgewichtsfläche im Modell (107) liegt im Bereich von $a_{c0} = 37 \text{ \AA}^2$. Für die effektive Wechselwirkungsfläche der Ketten ergibt sich ein Abstand von 5 bis 6 \AA zur Öl-Wasser-Grenzschicht, wobei jedoch das Kombinationsmodell deutlich kleinere Werte im Bereich zwischen 1 und 3 \AA liefert.

Für Bischichten ist die Anpassung der phänomenologischen Modelle (106) und (107) an die numerischen Ergebnisse der Kettenstatistik schlechter als für Monoschichten (Daten nicht gezeigt). Dies lässt sich unter anderem darauf zurückführen, dass die beschreibende Fläche bei Bischichten (Mittelfläche) weiter von der neutralen Fläche der externen und internen Monoschicht entfernt ist als die beschreibende Fläche bei einfachen Monoschichten (Öl-Wasser-Grenzschicht). Dadurch werden die Ableitungen nach der Krümmung vom Betrag her größer und variieren stärker mit der molekularen Fläche (Approximationsproblem). Ein weiterer Grund für die schlechtere Anpassung durch die phänomenologischen Modelle liegt in der Kopplung der sich gegenüberliegenden Monoschichten (Modellproblem).

5.3 Der Kopplungsanteil bei Bischichten

Die Kettenenergie der äußeren Monoschicht hängt sowohl von der molekularen Fläche $a = a^E$, als auch von der molekularen Fläche $\hat{a} = a^I$ der inneren Monoschicht ab. Dadurch ergeben sich gegenüber einer einfachen Monoschicht die zusätzlichen Entwicklungskoeffizienten $f_{\hat{a}}$, $f_{\hat{a}c}$, $f_{a\hat{a}}$ und $f_{\hat{a}\hat{a}}$. Diese Kopplungskoeffizienten gehen über die Konstanten $f_a^{\hat{a}}$, $f_{ac}^{\hat{a}}$, $f_{aa}^{\hat{a}}$ und $f_{aa}^{\hat{a}\hat{a}}$ (Abschnitt 2.4) in die biegeelastischen Moduln ein (55,56,59).

Abbildung 28 zeigt die Entwicklungskoeffizienten f_a , f_{ac} und f_{aa} zusammen mit den Kopplungskoeffizienten und den kombinierten Koeffizienten $f_{ac}^{\hat{a}} = f_{ac} - f_{\hat{a}c}$ und $f_{aa}^{\hat{a}} = f_{aa} - 2f_{a\hat{a}} + f_{\hat{a}\hat{a}}$ als Funktion der molekularen Fläche a_0 der planaren Membran. Aus der Grafik ist ersichtlich, dass der Koeffizient $f_{\hat{a}}$, der sich kaum von der Nulllinie abhebt, gegenüber f_a im Allgemeinen vernachlässigt werden kann. Noch kleiner ist der Beitrag von $f_{\hat{a}}$ zu der kombinierten Konstanten $f_{aa}^{\hat{a}\hat{a}} = f_{aa}^{\hat{a}} + 4\frac{f_{\hat{a}}}{a_0}$. Die Kopplungsanteile von $f_{ac}^{\hat{a}}$ und $f_{aa}^{\hat{a}}$ sind jedoch für die Gesamtmoduln von Bedeutung. Um den Effekt der Kopplung zwischen den Kohlenwasserstoffketten beider Monoschichten zu demonstrieren, ist in Abbildung 29 der Biegemodul $k = k_\gamma$ bei konstanter Oberflächenspannung mit und ohne Kopplung als Funktion des Repulsionsparameters B dargestellt. Wird dabei nur der Koeffizient $f_{\hat{a}}$ vernachlässigt, lassen sich die jeweiligen Kurven erst bei größeren Werten für die molekulare Fläche optisch voneinander trennen. Dabei liegen die Werte der molekularen Fläche im Darstellungsbereich zwischen 30.1 und 35.5 \AA^2 . Bei vollständiger Vernachlässigung der Kopplung fallen die Moduln deutlich kleiner aus. Dies ist hauptsächlich auf die Differenz der Terme f_{cc} und $\frac{f_{ac}^{\hat{a}2}}{f_{aa}^{\hat{a}}}$ in (55) zurückzuführen. Da bei-

de Summanden vergleichsweise groß sind, wird der Modul k bereits von den relativ kleinen prozentualen Änderungen in $f_{ac}^{\hat{a}}$ (3 – 11 %) und $f_{aa}^{\hat{a}}$ (19 – 34 %) (Abbildung 28) deutlich beeinflusst.

Neben den durch die thermodynamischen Variablen fassbaren Kopplungseffekten ist durch die Art der Berechnung in allen Entwicklungskoeffizienten der freien Energie ein Kopplungsanteil enthalten, da sich die von den Ketten beider Monoschichten eingenommenen hydrophoben Bereiche überlappen. Um den Kopplungseffekt durch einen Vergleich mit den Moduln einer einfachen Monoschicht abschätzen zu können, ist in Abbildung 29 neben dem Modul für einen Abstand von $d = 4 \text{ \AA}$ zwischen Grenz- und Kopfgruppenfläche auch der Biegemodul für einen Abstand von $d = 2.5 \text{ \AA}$ dargestellt. Ohne Kopplungseffekt sollte sich hier der doppelte Wert wie in Abbildung 27 einstellen. Der Biegemodul bewegt sich dort zwischen 5 und $6.3 k_B T$ und ist damit um 1.3 bis $4.5 k_B T$ kleiner als die Hälfte des Bischichtmoduln. Auch weist der Verlauf kein Maximum auf. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die molekulare Fläche in Abbildung 27 für die Kettenstatistik nur zwischen 31.7 und 34 \AA^2 variiert, während der Darstellungsbe- reich der Abbildung 29 dem Intervall zwischen 30 und 37.5 \AA^2 entspricht. Die kleineren Werte für die Moduln der Monoschicht können damit begründet werden, dass sich das untere Ende der Kohlenwasserstoffketten frei im Lösungsmittel bewegen kann und daher keinen Beitrag zur freien Energie leistet.

Aus den hier dargestellten Ergebnissen ist ersichtlich, dass der Kopplungsanteil für Bi- schichten eine wichtige Rolle spielt. Dadurch ergibt sich auch eine mögliche Erklärung für die schlechtere Anpassung der phänomenologischen Modelle (106) und (107) an die Ergebnisse der Kettenstatistik, denn diese Modelle berücksichtigen keinerlei Kopplung zwischen den Ketten der externen und internen Monoschicht. Obwohl die Single-Chain Mean-Field Statistik die freie

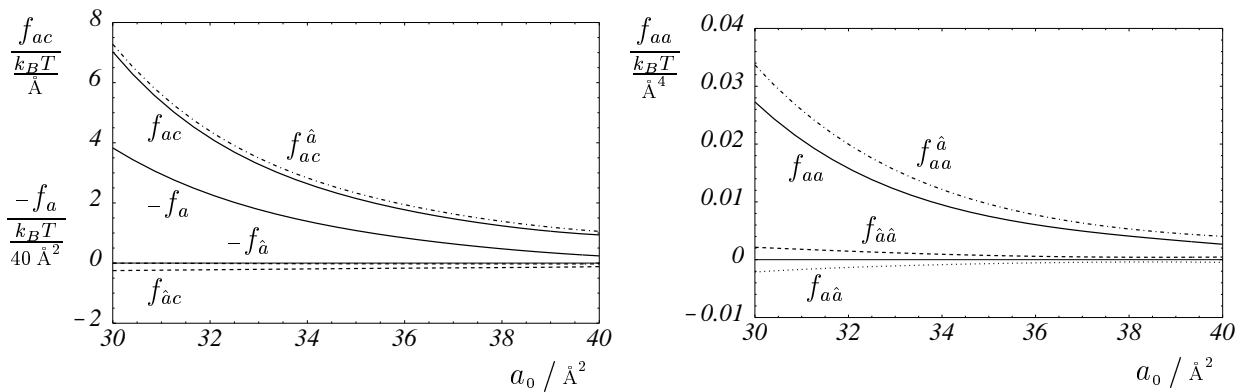


Abb. 28: Entwicklungskoeffizienten der molekularen freien Energie einer Bischicht sowie die Kombinationskonstanten $f_{ac}^{\hat{a}}$ und $f_{aa}^{\hat{a}}$ als Funktion der molekularen Fläche a_0 (Bezeichnungen siehe Text). Die Kopplung ist ausschließlich auf die Kettenenergie zurückzuführen.

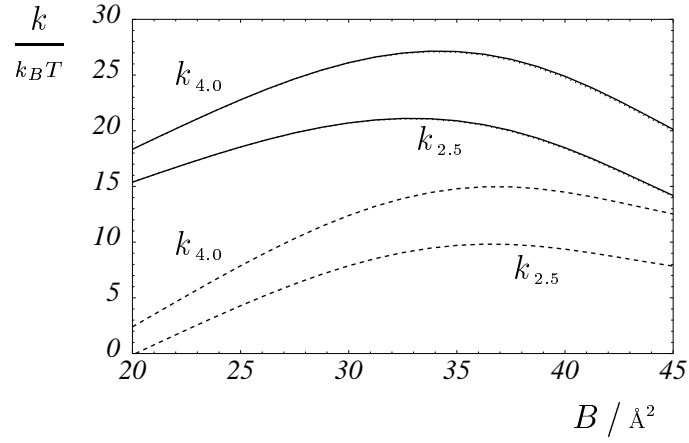


Abb. 29: Biegemodul k einer Bilschicht als Funktion des Repulsionsparameters B für einen konstanten Abstand von $d = 4.0 \text{ \AA}$ und $d = 2.5 \text{ \AA}$ zwischen Grenz- und Kopfgruppenfläche mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Kopplung.

Energie der Kohlenwasserstoffketten prinzipiell überschätzt (Abschnitt 5.2), wird im Folgenden bei der Berechnung der Moduln elektrisch geladener Membranen die Kettenstatistik als Methode der Wahl verwendet.

6 Elektrostatik

In diesem Kapitel werden der elektrostatische und der chemische Beitrag zur freien Energie behandelt. Später werden die beiden Anteile mit der Energie des Opposing-Forces-Modells und der Kettenenergie zu einer Gesamtenergie zusammengeführt und hieraus die biegeelastischen Moduln geladener Membranen berechnet. Dabei wird angenommen, dass sich die Membran in einer Lösung mit dissoziierten Salzionen befindet (excess salt regime). Bei einwertigen Salzionen können die Biegemoduln analytisch bestimmt werden. Gegenüber der bisher üblichen Theorie werden in dieser Arbeit auch Änderungen im Dissoziationsgrad der Kopfgruppen und der Membranzusammensetzung betrachtet. Ferner werden die Moduln erstmals auch für Mischungen aus ein- und zweiwertigen Ionen berechnet.

6.1 Lösungen mit einwertigen Salzionen

Die elektrochemische freie Energie kann in einen elektrostatischen und einen chemischen Anteil unterteilt werden. Der elektrostatische Term wird im Rahmen der Gouy-Chapman-Theorie der diffusen Doppelschicht behandelt. Er berücksichtigt die Ladungstrennung und die Entropie der sich in Lösung befindlichen Ionen. Der chemische Teil ist nur bei Änderungen in der Kopfgruppenionisation relevant. Er hängt mit der Oberflächenkonzentration der geladenen und ungeladenen Moleküle zusammen und ist rein entropischen Ursprungs.

6.1.1 Die elektrostatische freie Energie

Die Behandlung des elektrostatischen Anteils der freien Energie baut auf die Arbeiten von Lekkerkerker [109, 110], Mitchell und Ninham [126], Winterhalter und Helfrich [175] und May [118, 119] auf, erweitert jedoch die bestehende Theorie dadurch, dass sie einerseits Änderungen in der Kopfgruppenionisation bei einer vorgegebenen Dissoziationskonstante und andererseits Änderungen in der Molekülzusammensetzung bei konstanten chemischen Potenzialen zulässt. Die weitere Darstellung der Problematik bezieht sich auf Monoschichten, wobei zunächst die Kopfgruppenfläche als beschreibende Fläche gewählt wird. Die sich daraus ergebenden Entwicklungskoeffizienten der freien Energie (7) werden anschließend mit Hilfe der Transformationsgleichungen aus Appendix A in eine beliebige beschreibende Fläche transformiert. Bei amphiphilen Bilschichten ist die elektrostatische Kopplung zwischen den beiden Monoschichten sehr schwach ausgeprägt (Abschnitt 6.1.4). Daher kann die für Monoschichten erarbeitete Lösung in guter Näherung auf Bilschichten übertragen werden.

Die Grundlage der Gouy-Chapman-Theorie ist die Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\Delta \Psi = \kappa^2 \sinh \Psi \quad (110)$$

für das dimensionslose elektrostatische Potenzial $\Psi = \frac{e}{k_B T} \Phi$, das im Weiteren als *reduziertes Potenzial* bezeichnet wird (Appendix E). In (110) ist

$$l_D = \frac{1}{\kappa} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{8 \pi l_B \bar{n}} \quad (111)$$

die Debye-Länge, $l_B = 7.14 \text{ \AA}$ die Bjerrum-Länge bei Raumtemperatur und \bar{n} die räumlich homogene Konzentration der einwertigen Salzionen in Abwesenheit geladener Oberflächen. Die Debye-Länge l_D ist ein Maß für die Stärke der Abschirmung der Oberflächenladungen durch die Salzlösung. Dies lässt sich aus der speziellen Lösung $\Psi(x) = \Psi_0 \exp(-\kappa x)$ der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung $\Delta \Psi = \kappa^2 \Psi$ (Debye-Hückel-Näherung) in einer Dimension erkennen. Die Kopfgruppenladungen werden durch die homogene Flächenladungsdichte

$$\sigma = - \frac{\lambda \phi e}{a} \quad (112)$$

repräsentiert, wobei ϕ den Molenbruch der ionisierbaren amphiphilen Moleküle, λ den Dissoziationsgrad dieser Moleküle und a die molekulare Fläche in Höhe der ladungstragenden Kopfgruppen bezeichnet. Lekkerkerker [109] entwickelt das reduzierte Potenzial

$$\Psi_0 = \psi_0 + \psi_1 \frac{c}{\kappa} + \psi_2 \frac{c^2}{\kappa^2} \quad (113)$$

in Potenzen von $\frac{c}{\kappa}$ und leitet mit Hilfe der Oberflächenladungsdichte σ , die als Randbedingung in die Lösung eingeht, Ausdrücke für die Entwicklungskoeffizienten ψ_0 , ψ_1 und ψ_2 her (Appendix E). Dies erfolgt jeweils getrennt für Zylinder- und Kugelkoordinaten.

Es ist möglich, die elektrostatische freie Energie auf verschiedene Weisen zu berechnen [51]. Die am weitesten verbreitete Methode ist die, die Arbeit zu berechnen, die zum Laden einer Oberfläche bei konstanten chemischen Potenzialen des Elektrolyten notwendig ist. Dies wird als *Debye-Hückel-Laden* oder als *virtuelle Aufladung* bezeichnet [63, 51]. Die molekulare freie Energie ist hierbei durch

$$f_e = a \int_0^\sigma \Phi_0(\sigma') d\sigma' \quad (114)$$

gegeben (Appendix E). Nach Substitution von

$$\sigma = - e \frac{\kappa}{2 \pi l_B} p \quad \text{mit} \quad p = \frac{2 \pi l_B}{\kappa} \frac{\lambda \phi}{a} \quad (115)$$

folgt

$$\boxed{\frac{f_e^\lambda}{k_B T} = \frac{a \kappa}{2 \pi l_B} \left(I_0 + I_1 \frac{c}{\kappa} + I_2 \frac{c^2}{\kappa^2} \right)} \quad , \quad (116)$$

wobei

$$I_v = - \int_0^p \psi_v(p') dp' \quad (117)$$

gesetzt ist.

Treten beim Biegen der Membran Änderungen im Dissoziationsgrad der amphiphilen Moleküle auf, muss die Oberflächenreaktion



explizit betrachtet werden. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist durch

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{\lambda \bar{n} \exp(-\Psi_0)}{1 - \lambda} \quad (119)$$

gegeben, wobei $[A^-] = \frac{\lambda \phi}{a(x_h)}$ und $[AH] = \frac{(1 - \lambda) \phi}{a(x_h)}$ die Oberflächenkonzentrationen der dissoziierten und nichtdissoziierten Kopfgruppen bezeichnen. Die Konzentration $[H^+]$ der Protonen ist durch eine Boltzmann-Verteilung hinsichtlich des Oberflächenpotenzials Ψ_0 gegeben. Bei reinen Säure-Basen-Systemen errechnet sich die Protonenkonzentration $\bar{n} = 10^{-pH}$ aus dem pH-Wert der Lösung. Der Dissoziationsgrad $\lambda = \left(1 + 10^{pK_a - pH}\right)^{-1}$ wird dann durch die Differenz zwischen dem scheinbaren pK-Wert der Kopfgruppen und dem pH-Wert der Lösung bestimmt. Unvollständig ionisierte Zustände treten effektiv nur dann auf, wenn der pH-Wert in unmittelbarer Nähe des pK_a -Wertes liegt, da Abweichungen von $\lambda = 0$ und $\lambda = 1$ nur für $|pK_a - pH| < 1.5$ signifikant sind [24, 116, 166].

In der Literatur ist bisher von einem konstanten Dissoziationsgrad λ beim Biegen der Membran ausgegangen worden. Da das Oberflächenpotenzial Ψ_0 nach Gleichung (113) eine Funktion der Krümmung ist, ändert sich unter dieser Annahme auch die Gleichgewichtskonstante K in (119). In der Oberflächenchemie wird bei Feststoffpartikeln davon ausgegangen, dass die Dissoziationskonstante von ionisierbaren Gruppen wie den Silanolgruppen von Kieselsäurepartikeln unabhängig vom Partikelradius ist [160, 159]. Diese Annahme ist auf amphiphile Membranen wegen ihrer flexibleren Oberflächenstruktur nicht uneingeschränkt übertragbar. Dennoch soll im Weiteren die Krümmungsunabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten als Arbeitshypothese dienen. Um die Konstanz von K zu gewährleisten, muss der Dissoziationsgrad als Funktion der Krümmung so bestimmt werden, dass in (119) die Änderung in der Oberflächenkonzentration der Protonen kompensiert wird. Dies kann dadurch erreicht werden, dass der Ansatz

$$\hat{\lambda} = \lambda + \hat{\lambda}_1 \frac{c}{\kappa} + \hat{\lambda}_2 \frac{c^2}{\kappa^2} \quad (120)$$

für den Dissoziationsgrad in das Massenwirkungsgesetz (119) eingesetzt wird. Dabei ist die Entwicklung des Potentials (113) entsprechend anzupassen, d.h. die Entwicklungskoeffizienten ψ_v müssen, da sie vom Dissoziationsgrad abhängen, erneut nach der Krümmung entwickelt werden. Dadurch ergeben sich für eine zu (113) analoge Entwicklung des Oberflächenpotentials $\hat{\Psi}_0$ die Expansionskoeffizienten $\hat{\psi}_0 = \psi_0$ und

$$\begin{aligned}\hat{\psi}_1 &= \psi_1 + \psi_{0\lambda} \hat{\lambda}_1, \\ \hat{\psi}_2 &= \psi_2 + \psi_{1\lambda} \hat{\lambda}_1 + \psi_{0\lambda} \hat{\lambda}_2 + \frac{1}{2} \psi_{0\lambda\lambda} \hat{\lambda}_1^2.\end{aligned}\tag{121}$$

Die durch den Subskript λ gekennzeichneten Ableitungen der Koeffizienten ψ_v nach dem Dissoziationsgrad sind in Appendix E angegeben. Wird in (119) der Dissoziationsgrad λ durch $\hat{\lambda}$ und das Potential Ψ_0 durch $\hat{\Psi}_0$ ersetzt, ergeben sich aus der Forderung nach einer krümmungsunabhängigen Dissoziationskonstanten die Entwicklungskoeffizienten für den Dissoziationsgrad

$$\begin{aligned}\hat{\lambda}_1 &= \frac{\tilde{\lambda}}{\Lambda} \psi_1, \\ \hat{\lambda}_2 &= \frac{\tilde{\lambda}}{\Lambda^2} \left(\tilde{\lambda} \psi_{1\lambda} \psi_1 + \Lambda \psi_2 + \frac{1 - 2\lambda + \tilde{\lambda}^2 \psi_{0\lambda\lambda}}{2\Lambda} \psi_1^2 \right),\end{aligned}\tag{122}$$

mit $\tilde{\lambda} = \lambda(1 - \lambda)$ und $\Lambda = 1 - \tilde{\lambda} \psi_{0\lambda}$. Analog zu den Entwicklungskoeffizienten ψ_v des Oberflächenpotentials sind bei einem krümmungsabhängigen Dissoziationsgrad auch die Integrale I_v in (116) und (117) erneut nach $\frac{c}{\kappa}$ zu entwickeln. Dadurch ergibt sich die molekulare freie Energie bei konstantem Dissoziationsgrad zu

$$\frac{f_e^K}{k_B T} = \frac{a \kappa}{2 \pi l_B} \left(\hat{I}_0 + \hat{I}_1 \frac{c}{\kappa} + \hat{I}_2 \frac{c^2}{\kappa^2} \right).\tag{123}$$

Dabei gilt $\hat{I}_0 = I_0$ und

$$\begin{aligned}\hat{I}_1 &= I_1 + I_{0\lambda} \hat{\lambda}_1, \\ \hat{I}_2 &= I_2 + I_{1\lambda} \hat{\lambda}_1 + I_{0\lambda} \hat{\lambda}_2 + \frac{1}{2} I_{0\lambda\lambda} \hat{\lambda}_1^2.\end{aligned}\tag{124}$$

Die durch den Subskript λ gekennzeichneten Ableitungen von I_v sind ebenfalls in Appendix E angegeben.

6.1.2 Die chemische freie Energie

Im Falle eines veränderlichen Dissoziationsgrades ist die chemische freie Energie eine Funktion der Krümmung. Sie lässt sich durch eine zum Debye-Hückel-Laden analoge virtuelle Aufladung

berechnen [133, 27, 83] (Appendix E)

$$f_m = \phi \int_0^\lambda \Delta\mu(\lambda') d\lambda' \quad . \quad (125)$$

Die Differenz $\Delta\mu = \mu_A + \mu_H - \mu_{AH}$ zwischen den chemischen Potenzialen der Reaktionspartner im geladenen und ungeladenen Zustand bezieht sich dabei nur auf den von der Elektrostatik unabhängigen Anteil, d.h. auf die Reaktion $AH \rightleftharpoons A + H$. Der Dissoziationsgrad λ übernimmt dabei die Rolle eines Reaktionsparameters. Unter der Annahme eines idealen Mischungsverhaltens gilt

$$\Delta\mu(\lambda') = k_B T \ln \left(\frac{\lambda' \bar{n}}{K(1 - \lambda')} \right) \quad , \quad (126)$$

wobei die Differenz der Standardpotenziale durch $\Delta\mu_0 = -k_B T \ln K$ ersetzt wurde [70]. Aus (125) ergibt sich bis in zweiter Ordnung der Krümmung (Appendix E)

$$\boxed{\frac{f_m^K}{k_B T} = \phi \left(\hat{L}_0 + \hat{L}_1 \frac{c}{\kappa} + \hat{L}_2 \frac{c^2}{\kappa^2} \right)} \quad (127)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{L}_0 &= \psi_0^K \lambda + \ln(1 - \lambda) \quad , \\ \hat{L}_1 &= \psi_0^K \hat{\lambda}_1 \quad , \\ \hat{L}_2 &= \psi_0^K \hat{\lambda}_2 + \frac{1}{2\tilde{\lambda}} \hat{\lambda}_1^2 \end{aligned} \quad (128)$$

und $\psi_0^K = \ln \left(\frac{\lambda \bar{n}}{K(1 - \lambda)} \right)$. In Appendix E wird für das Oberflächenpotenzial der planaren Membran der Ausdruck $\psi_0 = -\ln(p + q)$ mit $q = \sqrt{p^2 + 1}$ hergeleitet. Dieser Ausdruck hängt über p in (115) von der molekularen Fläche ab, die aus dem Verschwinden der Oberflächenspannung im planaren Zustand ($f_a = 0$) bestimmt wird. Dies geschieht hier ohne den chemischen Anteil, da die Dissoziationskonstante K in ψ_0^K als konstant und damit als von der molekularen Fläche unabhängig angesehen wird. Der konkrete Wert von K wird bei gegebenem λ erst im Nachhinein durch das Gleichsetzen von ψ_0^K und ψ_0 festgelegt.

Die Summe aus elektrostatischer (114) und chemischer (125) freier Energie kann auch in einem Schritt berechnet werden, wenn die Differenz der elektrochemischen Potenziale

$$\Delta\mu(\lambda') = k_B T \ln \left(\frac{\lambda' \bar{n} \exp(-\Psi_0(\lambda'))}{K(1 - \lambda')} \right) \quad (129)$$

in dem virtuellen Aufladungsprozess (125) verwendet wird [27].

6.1.3 Die Entwicklungskoeffizienten der elektrochemischen freien Energie

Die Entwicklungskoeffizienten der molekularen elektrochemischen freien Energie $f_{em} = f_e + f_m$ können mit Hilfe der Transformationsformeln aus Appendix A für eine beliebige beschreibende Fläche am Ort \bar{x} angegeben werden. Mit p aus (115) und $a = a_0$ sowie

$$q = \sqrt{p^2 + 1} \quad , \quad \bar{q} = q + 2(1 - \lambda)p \quad \text{und} \quad d = \bar{x} - x_h \quad (130)$$

sind die Koeffizienten bei einer krümmungsunabhängigen Dissoziationskonstanten K in Einheiten von $k_B T$ durch die Gleichungen (131) gegeben, wobei $\text{dilog}(x) = \int_x^0 \frac{\ln(1-t)}{t} dt$ die dilogaritmische Funktion (Spence-Funktion) bezeichnet.

$$\begin{aligned} f_a &= \frac{\kappa(1-q)}{\pi l_B} \quad , \\ f_{aa} &= \frac{\kappa p^2}{a_0 \pi l_B q} \quad , \\ f_\phi &= \ln(1-\lambda) \quad , \\ f_{\phi\phi} &= \frac{a_0 \kappa p^2}{\pi l_B \phi^2 q} \quad , \\ f_c &= -\frac{a_0}{\pi l_B} \left(\ln\left(\frac{1+q}{2}\right) + (1-q) \kappa d \right) \quad , \\ f_{cc} &= -\frac{a_0(1-q)}{\pi l_B \kappa} \left(\frac{2+\bar{q}}{2(1+q)\bar{q}} - \frac{2}{\bar{q}} \kappa d + \frac{1+q}{q} \kappa^2 d^2 + 2 \kappa^2 d_c \right) \quad , \\ \bar{f}_{cc} &= -\frac{a_0}{\pi l_B \kappa} \left(\text{dilog}\left(-\frac{1-q}{1+q}\right) - 2 \ln\left(\frac{1+q}{2}\right) \kappa d - (1-q) \kappa^2 d^2 \right) \quad , \\ f_{a\phi} &= -\frac{\kappa p^2}{\pi l_B \phi q} \quad , \\ f_{ac} &= -\frac{1}{\pi l_B} \ln\left(\frac{1+q}{2}\right) - \frac{1-q}{\pi l_B} \left(\frac{1}{\bar{q}} - \frac{1}{q} \kappa d + a_0 \kappa d_a \right) \quad , \\ f_{\phi c} &= \frac{a_0(1-q)}{\pi l_B \phi} \left(\frac{1}{\bar{q}} - \frac{1+q}{q} \kappa d - \phi \kappa d_\phi \right) \quad . \end{aligned} \quad (131)$$

Wird in den Gleichungen für f_{cc} , f_{ac} und $f_{\phi c}$ das überstrichene \bar{q} durch das einfache q ersetzt (130), ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten für einen konstanten Dissoziationsgrad λ . Ist weiterhin der Abstand d zwischen beschreibender Fläche und Kopfgruppenfläche konstant, verschwinden dessen Ableitungen d_c , d_a und d_ϕ nach der Krümmung, der molekularen Fläche und

dem Molenbruch. Für einkomponentige Bischichten stimmen dann die Moduln $k_\gamma = \frac{2}{a_0} f_{cc}$ und $\bar{k} = \frac{2}{a_0} \bar{f}_{cc}$ mit den von Winterhalter und Helfrich [175] sowie von May [118, 119] angegebenen Ausdrücken überein, wobei für den Gaußschen Modul $d = -x_h$ zu setzen ist (Abschnitt 2.4).

6.1.4 Bischichten

Bei symmetrischen Bischichten geht die elektrostatische Kopplung der Monoschichten über die Kopplungskonstante $H = \frac{\varepsilon_l l_D}{\varepsilon_w x_h}$ in die Rechnungen ein. Wie schon von Winterhalter und Helfrich [175] dargestellt wurde, ist das Verhältnis $\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_w} = \frac{1}{40}$ der Permittivität des hydrophoben Membrankerns zur Permittivität der umgebenden wässrigen Lösung sehr klein und die Kopplung daher vernachlässigbar. Dies lässt sich anhand des Ergebnisses von May [118, 119] für den elektrostatischen Anteil

$$k = - \frac{k_B T}{\pi l_B \kappa} \frac{1 - q}{q + H} \left(\frac{2 + q + H}{1 + q} + 4 \kappa (x_h - \bar{x}) + 2 (1 + q) \kappa^2 (x_h - \bar{x})^2 \right) \quad (132)$$

des Biegemoduln bei konstantem Dissoziationsgrad λ und einem konstanten Abstand d zwischen Grenz- und Kopfgruppenfläche zeigen. Da der elektrostatische Anteil mit wachsender Debye-Länge zunimmt (Abbildung 35, S. 80), ist es ausreichend, den Einfluss der Kopplung für große Debye-Längen ($l_D > 5 \text{ \AA}$) und vollständig geladene Membranen ($\lambda = \phi = 1$) abzuschätzen. Die molekulare Gleichgewichtsfläche a_0 liegt bei Lipiden typischerweise zwischen 30 und 40 \AA^2 je Kohlenwasserstoffkette. Damit kann p in (115) durch $\frac{5 l_D}{4 \text{ \AA}}$ abgeschätzt und wegen der eingangs gemachten Annahmen $p = q$ gesetzt werden. Für $x_h = 10 \text{ \AA}$ gilt damit $q + H = q \left(1 + \frac{1}{500}\right)$. Die Kopplung führt daher zu einer relativen Änderung von etwa 0.2%. Da weiterhin die Integration der Entwicklungskoeffizienten ψ_v des Oberflächenpotenzials bei Berücksichtigung der Kopplung im Falle einer festen Dissoziationskonstanten K derzeit nur numerisch durchgeführt werden kann, wird die elektrostatische freie Energie für Bischichten auf der Basis des analytischen Ergebnisses für Monoschichten (Abschnitt 6.1.3) berechnet und die Kopplung damit vernachlässigt.

6.2 Lösungen mit mehrwertigen Salzionen

Bei mehrwertigen Ionen gewinnen Korrelationseffekte zwischen den Ladungen mit steigender Valenz zunehmend an Bedeutung. Diese werden in Mean-Field Ansätzen wie der Gouy-Chapman-Theorie nicht berücksichtigt. Wie Dichtefunktionalrechnungen und numerische Simulationen zeigen [93, 94, 92, 42], sind Korrelationseffekte bereits bei zweiwertigen Ionen recht deutlich ausgeprägt. Nguyen [129] findet mit Rechnungen für stark korrelierte Flüssigkeiten

einen korrelationsbedingten negativen Beitrag zum Biegemodul. Deshalb wird auf die Behandlung von mehr als zweiwertigen Valenzen verzichtet.

Für Mischungen aus ein- und zweiwertigen Salzionen sind analytische Lösungen der Poisson-Boltzmann-Gleichung bis dato nur für planare Oberflächen bekannt [131]. Daher werden die Biegemoduln in dieser Arbeit numerisch berechnet. Dazu wird zunächst die Poisson-Boltzmann-Gleichung (Appendix E)

$$\Delta \Psi = \left(\frac{d^2 \Psi}{dr^2} \right) + \frac{D}{r} \left(\frac{d\Psi}{dr} \right) = 8 \pi l_B \sum_{v=1}^2 v \bar{n}_v \sinh(v\Psi) \quad (133)$$

für das reduzierte Potenzial $\Psi(r)$ für zylindrische ($D = 1$) und sphärische ($D = 2$) Geometrie mit dem Newton-Raphson-Verfahren [138] gelöst und anschließend die molekulare freie Energie

$$\frac{f_e}{k_B T} = - \frac{\lambda \phi}{2} \Psi_0 \pm \frac{a}{R^D} \sum_{v=1}^2 \bar{n}_v \int_R^{\bar{R}} \left[2 + v \Psi \sinh(v\Psi) - 2 \cosh(v\Psi) \right] r^D dr \quad (134)$$

als Funktion des Produktes $\lambda \phi$, der Debye-Längen l_{D1} und l_{D2} der mono- und divalenten Salze sowie der Membrankrümmung $c = R^{-1}$ und der Kopfgruppenfläche a berechnet. Das obere Vorzeichen in (134) gilt dabei für positive Krümmungen ($R < \bar{R}$) und das untere für negative Krümmungen ($R > \bar{R}$). Der Radius \bar{R} ist so groß bzw. so klein zu wählen, dass der Integrand für $r > \bar{R}$ bzw. $r < \bar{R}$ vernachlässigbar ist.

Für die numerischen Rechnungen wurde ein Fortran77-Programm von Herrn Dr. Sylvio May zur Verfügung gestellt. Dieses Programm wurde den aktuellen Erfordernissen angepasst und auf doppelte Genauigkeit umgestellt, um den Konvergenzbereich des Verfahrens zu vergrößern (Abschnitt 7.2). Die numerisch erzeugten Daten wurden jeweils lokal durch Polynome approximiert und hieraus die Ableitungen der molekularen freien Energie berechnet. Die Entwicklungskoeffizienten wurden dann als rationale Funktionen der molekularen Fläche a für die grafisch im nächsten Kapitel dargestellten Werte von ϕ , l_{D1} und l_{D2} tabelliert.

7 Elastische Eigenschaften geladener Membranen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Kopfgruppenladungen auf das elastische Verhalten amphiphiler Membranen anhand einiger Beispiele verdeutlicht. Die Elektrostatik wird dabei im Rahmen der in Abschnitt 6 und Appendix E beschriebenen Gouy-Chapman-Theorie behandelt. Die Kopfgruppen- und Grenzflächenenergie wird mit dem Opposing-Forces-Modell aus Abschnitt 4.1 beschrieben. Der Kettenanteil wird mit der Single-Chain Mean-Field Näherung für ungesättigte Kohlenwasserstoffketten mit jeweils 14 C Atomen berechnet (Abschnitt 5). Zunächst werden die Ergebnisse für einwertige Salzlösungen gezeigt, wobei die biegeelastischen Moduln für Mono- und Bischichten als Funktion des Dissoziationsgrades λ , bzw. des Molenbruches ϕ , und der Debye-Länge l_D dargestellt werden. Weiterhin wird das Verhalten asymmetrisch geladener Vesikel untersucht. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit dem Einfluss von zweiwertigen Salzionen auf die biegeelastischen Moduln.

7.1 Einwertige Salzlösungen

Bei der Darstellung der Biegemoduln werden im Weiteren drei Fälle unterschieden. Für den ersten Fall wird, wie bisher üblich, angenommen, dass der Dissoziationsgrad λ beim Biegen der Membran konstant bleibt. Im zweiten Fall wird stattdessen von einer krümmungsunabhängigen Dissoziationskonstanten K ausgegangen. Beide Varianten betrachten die Membran als nur aus einer Molekülart aufgebaut, wobei nicht zwischen geladenen und ungeladenen Molekülen unterschieden, sondern jedem Molekül ein mittlerer Dissoziationsgrad λ zugewiesen wird. Häufig setzen sich amphiphile Membran jedoch aus ungeladenen ($\lambda = 0$) und vollständig geladenen ($\lambda = 1$) Molekülen zusammen. Bei Säure-Basen-Systemen liegen dabei die pK_a -Werte der Dissoziationsreaktionen deutlich oberhalb bzw. unterhalb des aktuellen pH-Wertes (Abschnitt 6.1). Für die thermodynamische Bedingung einer konstanten Oberflächenspannung unterscheidet sich dieser dritte Fall nicht von dem eines konstanten Dissoziationsgrades (erster Fall), da hier nur das Produkt $\lambda\phi$ in die Rechnungen eingeht (Abschnitt 6). Bei konstanten chemischen Potenzialen ergibt sich jedoch ein signifikanter Unterschied zwischen dem ein- und dem zweikomponentigen System. Daher werden nachfolgend nur die Moduln bei konstanten chemischen Potenzialen betrachtet und zur Vereinfachung der Notation $k = k_\mu$ gesetzt. Der Verzicht auf die Behandlung der Bedingung einer konstanten Oberflächenspannung stellt dabei keine wesentliche Einschränkung dar, da sich für einkomponentige Membranen die Moduln bei konstanter Oberflächenspannung von denen bei konstantem chemischen Potenzial auch bei extrem hohen, im Bereich der Membrandicke liegenden Spontankrümmungen, um kaum mehr als 10 % unterscheiden (Kapitel 4).

7.1.1 Monoschichten

Als erstes zeigt Abbildung 30 die Spontankrümmung c_0 und die sphärische Spontankrümmung \hat{c}_0 sowie den Biegemodul k , den Gaußschen Modul \bar{k} und den Modul $\hat{k} = 2k + \bar{k}$ für sphärische Krümmungen (Abschnitt 2.2) als Funktion des Dissoziationsgrades λ (erster und zweiter Fall) bzw. des Molenbruchs ϕ der vollständig geladenen Molekülarart (dritter Fall) bei konstanten chemischen Potenzialen. Abbildung 31 zeigt die gleichen Größen als Funktion der Debye-Länge l_D . Aus den Grafiken ist ersichtlich, dass sich der Unterschied zwischen den verschiedenen Betrachtungsweisen (erster bis dritter Fall) in den Spontankrümmungen c_0 und \hat{c}_0 kaum niederschlägt. Der Gaußsche Modul \bar{k} ist für alle Modellannahmen im Prinzip gleich und unterscheidet sich zwischen den Modellen mit einem konstanten Abstand d und einem konstanten Volumen v_d zwischen der Kopfgruppen-Wechselwirkungsfläche und der Öl-Wasser-Grenzfläche nur deshalb, weil die neutrale Fläche, und damit der Ort der Krümmungsmessung, für beide Modelle etwas

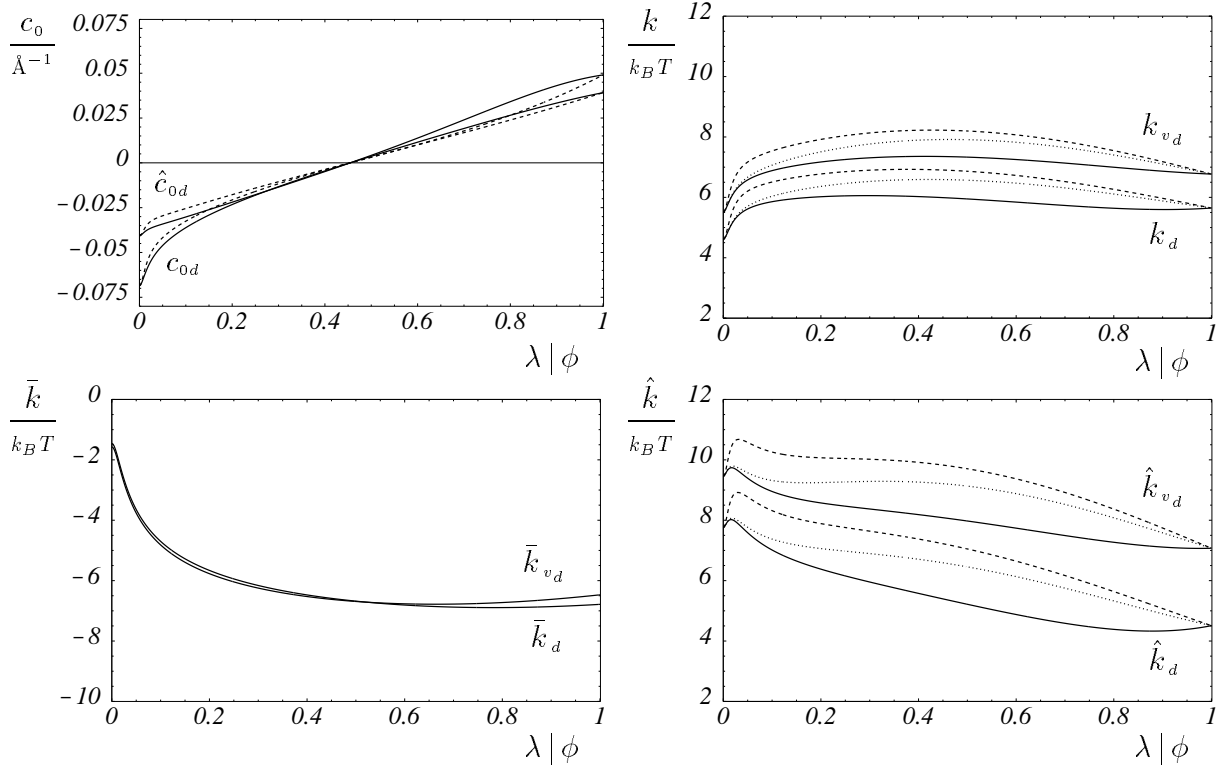


Abb.30: Spontankrümmung c_0 und sphärische Spontankrümmung \hat{c}_0 , Biegemodul k , Gaußscher Modul \bar{k} und Modul $\hat{k} = 2k + \bar{k}$ für sphärische Krümmungen als Funktion des Dissoziationsgrades λ (1. und 2. Fall) bzw. des Molenbruches ϕ der vollständig geladenen Molekülarart (3. Fall). Moduln bei konstantem Dissoziationsgrad λ (gestrichelt, 1. Fall) und konstanter Dissoziationskonstanten K (gepunktet, 2. Fall) sowie des zweikomponentigen Systems (durchgezogen, 3. Fall). Subskripte d und v_d : Modell mit konstantem Abstand $d = 2.5 \text{ \AA}$ bzw. konstantem Volumen $v_d = 2.5 \text{ \AA} \cdot 32 \text{ \AA}^2$ zwischen der Kopfgruppen-Wechselwirkungsfläche und der Öl-Wasser-Grenzfläche. Debye-Länge $l_D = 50 \text{ \AA}$. $B^2 \varepsilon = 200 \text{ \AA}^4$.

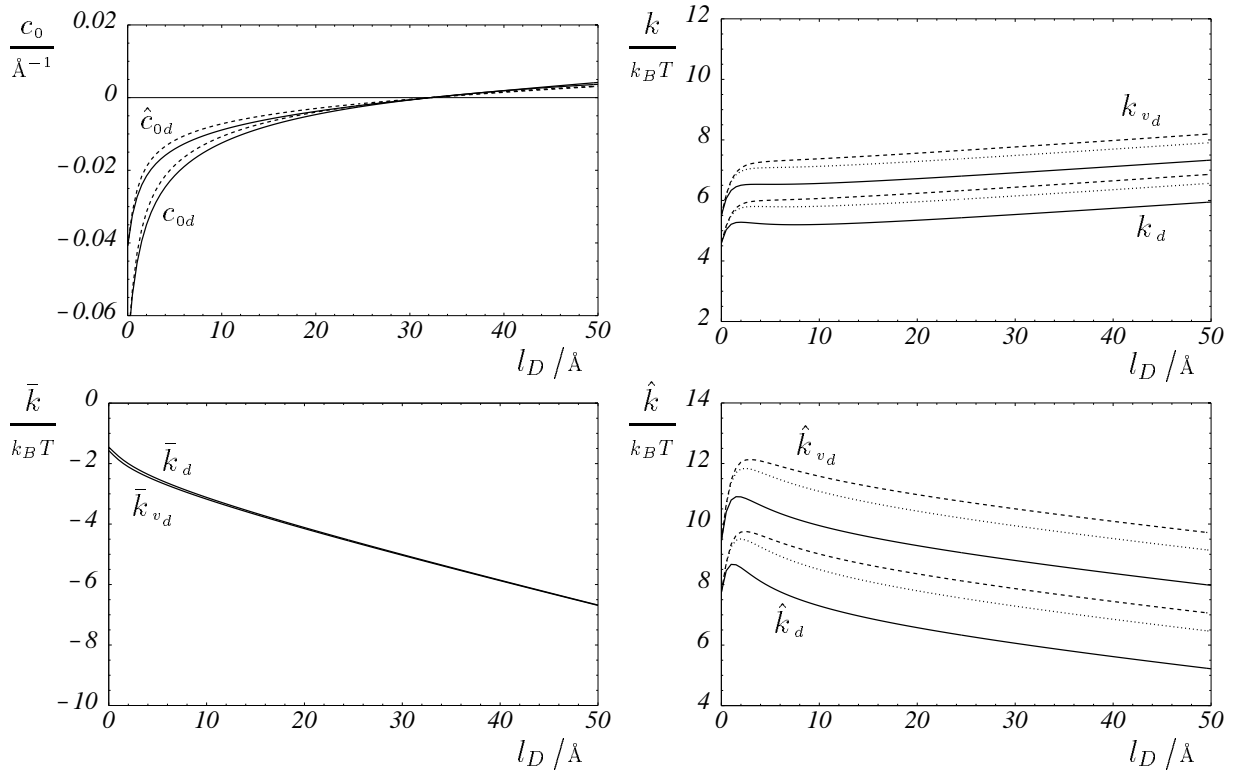


Abb. 31: Spontankrümmungen c_0 und \hat{c}_0 sowie Biegemoduln k , \bar{k} und \hat{k} als Funktion der Debye-Länge l_D . Dissoziationsgrad $\lambda =$ Molenbruch $\phi = 0.5$. Sonst wie Abbildung 30.

unterschiedlich ist (Abschnitte 2 und 4). Die Krümmung wird jeweils in der neutralen Fläche des Systems mit konstantem Dissoziationsgrad (erster Fall) gemessen, um die unterschiedlichen Moduln vergleichen zu können. Für mittlere Ladungszustände ($\lambda = \phi \approx 0.5$) liegen in Abbildung 30 die Unterschiede zwischen dem ersten und dritten Fall für den Modul k zwischen 10 % und 20 % und für den Modul \hat{k} zwischen 20 % und 30 %. Die Moduln bei konstantem Dissoziationsgrad λ (erster Fall) sind nach (25) und (131) immer größer oder gleich den Moduln für eine zweikomponentige Membran (dritter Fall). Während in Abbildung 31 der elektrostatische Anteil an den Moduln oberhalb von $l_D \approx 5 \text{ \AA}$ stetig mit der Debye-Länge zunimmt, konvergiert die Differenz der Moduln gegen einen Wert, der nur noch indirekt über die molekulare Gleichgewichtsfläche a_0 von der Debye-Länge l_D abhängt (25,131). Wird die Dissoziationskonstante K fixiert (zweiter Fall), liegen in Abbildung 30 die resultierenden Moduln jeweils zwischen den beiden oben diskutierten Fällen. Dabei nähern sich die Verläufe für kleine λ dem ersten Fall und für große λ dem dritten Fall an. Für $\lambda = \phi = 0$ und $\lambda = \phi = 1$ stimmen alle Moduln trivialerweise überein. Wie im Abschnitt 4.2 lässt sich beobachten, dass die Moduln bei einem konstantem Abstand d zwischen den Wechselwirkungsflächen etwas stärker auf Veränderungen im Kopfgruppenbereich reagieren als die Moduln bei einem konstanten Volumen v_d .

Nachfolgend werden die theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Daten für Mikroemulsionen verglichen. Ein aus der Literatur [158, 175, 52] bekanntes Problem ist dabei, dass die

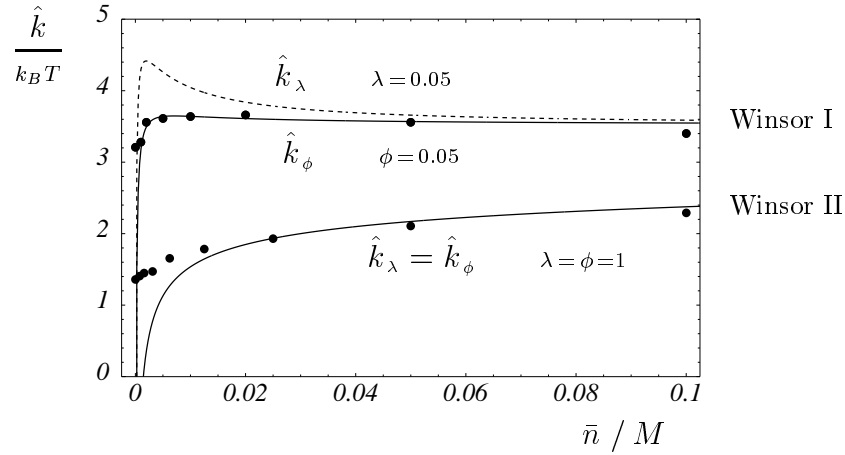


Abb. 32: Modul $\hat{k} = 2k + \bar{k}$ für sphärische Krümmungen als Funktion der Salzkonzentration. Experimentelle Daten aus Farago und Gradzielski [52] (Winsor I System, obere Daten, 5% geladene Moleküle) und Eastoe et al. [49] (Winsor II System, untere Daten, vollständig geladen). Modul \hat{k}_λ bei konstantem Dissoziationsgrad (gestrichelt) und Modul \hat{k}_ϕ des zweikomponentigen Systems (durchgezogen). Modellparameter siehe Text.

Theorie im Bereich geringer Ladungsdichten eine starke Abhängigkeit des Moduls $\hat{k} = 2k + \bar{k}$ vom Ladungszustand voraussagt, während sich experimentell kein oder nur ein deutlich geringerer Effekt nachweisen lässt. Abbildung 32 zeigt die von Farago und Gradzielski [52] sowie von Eastoe et al. [49] gemessenen Moduln in Abhängigkeit von der Salzkonzentration der Lösung. Für die theoretisch berechneten Kurven ist entsprechend den experimentellen Angaben bei den Daten von Farago und Gradzielski von einem Anteil von 5% an vollständig geladenen Tensiden ausgegangen worden. Bei den Daten von Eastoe et al. wird vorausgesetzt, dass alle Moleküle vollständig dissoziiert sind. Entsprechend stimmen für diesen Datensatz die Moduln der drei betrachteten Randbedingungen überein. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bei kleinen Salzkonzentrationen lässt sich bei den Daten von Eastoe et al. dadurch erklären, dass es sich hier um ein Winsor II System handelt, bei dem die Tröpfchen durch die wässrige Phase gebildet werden (Wasser-in-Öl-System). Bei Salzkonzentrationen unterhalb von 0.02 M übersteigt die Debye-Länge den Tröpfchenradius von etwa 20 Å . Unter diesen Umständen wird die Voraussetzung eines im Tröpfchenmittelpunkt verschwindenden elektrostatischen Potentials mit steigender Ladungsdichte und abnehmender Salzkonzentration zunehmend verletzt. Für das Winsor I System (Öl-in-Wasser System) von Farago und Gradzielski ist in Abbildung 32 der theoretisch berechnete Modul bei konstantem Dissoziationsgrad (1. Fall) und der Modul des zweikomponentigen Systems (3. Fall) dargestellt. Der Modul bei einer konstanten Dissoziationskonstanten (2. Fall) stimmt für kleine Dissoziationsgrade (hier 5%) gut mit dem 3. Fall überein (vgl. Abbildung 30). Deshalb kann hier auf eine Darstellung des 2. Falles verzichtet werden. In [52] wird von einer molekularen Fläche im Bereich von $a_0 = 51\text{ Å}^2$ ausgegangen.

Bei einer derart großen Fläche berühren sich die Kohlenwasserstoffketten im planaren Zustand nicht mehr, und die Kettenstatistik liefert wegen der Verwendung der Pyramidenapproximation (Abschnitt 5) einen konstanten Wert für die Kettenenergie. Daher ist für die Daten von Farago und Gradzielski auf das Modell (80) zurückgegriffen worden. Die Modellparameter sind hierbei $B = 51 \text{ \AA}^2$, $\varepsilon = 0.535$ und $d = 2.77 \text{ \AA}$. Für die Daten von Eastoe et al. sind die Kettenstatistik und die Modellparameter $B^2\varepsilon = 722 \text{ \AA}^4$ und $d = 0.85 \text{ \AA}$ verwendet worden. Hierbei stellt sich eine Gleichgewichtsfläche von etwa 37 \AA^2 pro Kohlenwasserstoffkette ein, was den experimentellen Angaben in [49] entspricht. Alle durchgeführten Rechnungen setzen einen konstanten Abstand d zwischen der Kopfgruppen-Wechselwirkungsfläche und der Öl-Wasser-Grenzfläche voraus. Aus Abbildung 32 ist ersichtlich, dass die experimentell bestimmten Moduln gut mit den theoretisch berechneten Moduln für das zweikomponentige System übereinstimmen. Damit kann der bisherige Widerspruch zwischen Theorie und Experiment, der sich in dem experimentell nicht messbaren steilen Anstieg bei kleinen Salzkonzentrationen manifestierte, gelöst werden. Die den Rechnungen zugrundeliegende Bedingung eines zweikomponentigen Systems bei konstanten chemischen Potenzialen ist für Tensidsysteme eine sinnvolle Annahme, da während der Bildung der Tröpfchen eine Verbindung zum Molekülreservoir besteht, und außerdem die molekularen Austauschzeiten zwischen Membran und Lösung vergleichsweise klein sind.

Der Biegemodul \hat{k} ist von Farago und Gradzielski auch in Abhängigkeit vom relativen Anteil ϕ geladener Moleküle gemessen worden (Abbildung 33). Die mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Hintergrundsalzkonzentration ist bei diesen Experimenten mit $5 \mu M$ sehr klein. Daher wird die Abschirmung der Oberflächenladungen fast ausschließlich durch

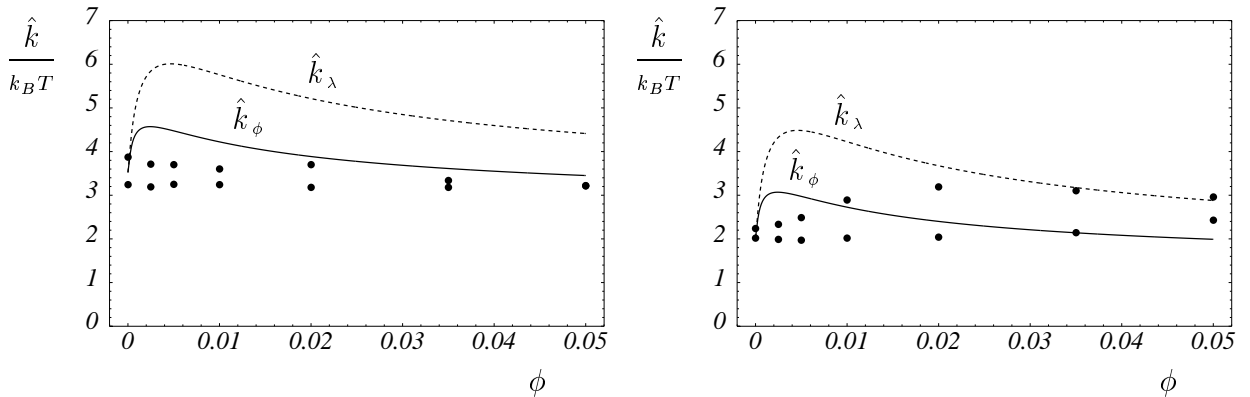


Abb. 33: Modul \hat{k} in Abhängigkeit vom Anteil ϕ geladener Moleküle. Experimentelle Daten aus [52] für kleine (Radien ca. 50 \AA , links) und große (Radien ca. 100 \AA , rechts) Mikroemulsionströpfchen, wobei die obenliegenden Datenpunkte über die Messung der makroskopischen Oberflächenspannung und die untenliegenden Datenpunkte über den Polydispersionsindex bestimmt wurden. Die Gouy-Chapman-Theorie ist nur approximativ auf die experimentell vorliegende Situation anwendbar (siehe Text). Sonst wie Abbildung 32.

die im System vorhandenen Gegenionen (Ladungsneutralität) bewirkt. Dieser Fall wird durch die Gouy-Chapmann-Theorie, die von einem Überschuss an Salzionen (excess salt regime) bei konstanten chemischen Potenzialen ausgeht (Appendix E), nicht abgedeckt. Eine exakte analytische Behandlung dieser Situation ist bisher nur für zylindrische Geometrie bekannt [55]. Farago und Gradzielski haben daher die Gouy-Chapmann-Theorie approximativ verwendet, wobei sie die Konzentration der Gegenionen durch die Konzentration der Salzionen ersetzt und mit dem Molenbruch der geladenen Tenside erhöht haben [52]. Entsprechend diesem Vorgehen sind auch die in Abbildung 33 gezeigten Kurven für die theoretisch berechneten Moduln ermittelt worden. Die Modellparameter waren hierbei $B = 51 \text{ \AA}^2$ und $\varepsilon = 0.535$ sowie $d = 2.77 \text{ \AA}$ (kleine Tröpfchen) und $d = 2.10 \text{ \AA}$ (große Tröpfchen). Obwohl die von der Theorie vorausgesetzte Situation den experimentellen Bedingungen nicht exakt entspricht, wird aus der Grafik deutlich, dass der Modul des zweikomponentigen Systems eine gegenüber der bisherigen Betrachtungsweise verminderte Abhängigkeit vom Ladungsanteil zeigt und die experimentellen Daten besser approximiert. Bei sehr kleinen Salzkonzentrationen können die Mikroemulsions-tröpfchen wegen der Größe der Abschirm-Länge nicht mehr als isoliert angesehen werden, wie dies von der Gouy-Chapmann-Theorie vorausgesetzt wird. Die Debye-Länge unterschreitet den mittleren Abstand von etwa $\bar{D} = 175 \text{ \AA}$ von Oberfläche zu Oberfläche [67] in Abbildung 33 erst dann, wenn der relative Anteil geladener Moleküle den Wert $\phi = 0.0085$ überschreitet. Wie bei den Daten von Eastoe et al. ergibt sich hieraus eine weitere Einschränkung in Hinblick auf die Gültigkeit der verwendeten Theorie. Dieser Effekt scheint jedoch für geringe Ladungsdichten (Experimente von Farago und Gradzielski) weit weniger wichtig zu sein als für hohe Ladungsdichten (Experimente von Eastoe et al.).

7.1.2 Bischichten

Die Moduln k , \bar{k} und \hat{k} haben für Bischichten bei entsprechenden Parameter- und Variablenwerten Verläufe, die den Moduln für Monoschichten in den Abbildungen 30 und 31 sehr ähnlich sind. Daher wird in diesem Abschnitt auf eine analoge Darstellung verzichtet. Stattdessen werden die Moduln zur besseren Veranschaulichung als 3-dimensionale Grafiken gezeigt. Nur der Modul \hat{k} wird in Abbildung 34 als Funktion des Dissoziationsgrades λ bzw. des Molenbruchs ϕ bei einer vergleichsweise großen Debye-Länge von 200 \AA als 2-dimensionale Grafik abgebildet, um die destabilisierende Wirkung der Kopfgruppenladungen klarer demonstrieren zu können. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass bei hohen Ladungsdichten eine Instabilität gegenüber einer Kugelkrümmung ($\hat{k} < 0$) auftritt, die mit der experimentell beobachteten sogenannten *spontanen Vesikulation* [74, 73, 101, 150, 119, 118] in Verbindung gebracht werden kann. Durch eine extern herbeigeführte Erhöhung des pH-Wertes über den scheinbaren pK-Wert (Abschnitt

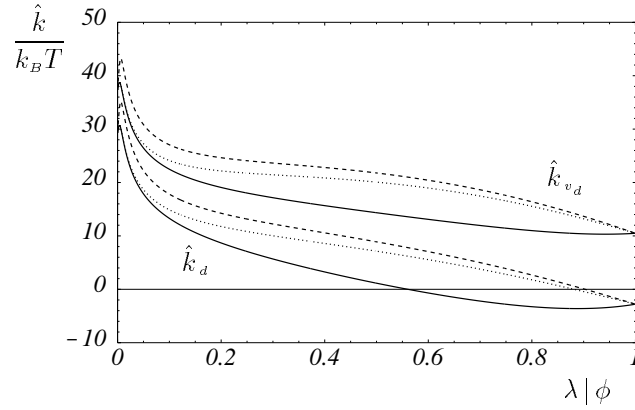


Abb. 34: Modul \hat{k} für eine Bischicht als Funktion des Dissoziationsgrades λ bzw. des Molenbruchs ϕ der vollständig geladenen Moleküle. Debye-Länge $l_D = 200 \text{ \AA}$, $d = 4 \text{ \AA}$, $v_d = 4 \text{ \AA} \cdot 32 \text{ \AA}^2$. Sonst wie Abbildung 30.

6.1), geben die Kopfgruppen ihre Protonen ab, wobei sich die Membran auflädt. Daraufhin bilden sich aus den vorliegenden Bischicht - Stapeln kleine unilamellare Vesikel (SUV). In Abbildung 34 ergibt sich nur für das Modell mit einem konstanten Abstand d zwischen den effektiven Wechselwirkungsflächen ein negativer Modul und damit eine Instabilität. Es zeigt sich, dass die Destabilisierung der Membran bereits bei geringeren Ladungsdichten auftritt, wenn diese als zweikomponentiges System betrachtet wird (durchgezogene Linie). Die Plausibilität der Voraussetzung konstanter chemischer Potenziale wird dadurch gestützt, dass die durch den pH-Sprung erzeugten kleinen unilamellaren Vesikel im Gegensatz zu SUVs, die durch Bestrahlung mit Ultraschall erzeugt werden, über mehrere Wochen stabil bleiben [74].

In Abbildung 35 ist der Biegemodul k und der Gaußsche Modul \bar{k} einer Bischicht als Funktion des Dissoziationsgrades λ bzw. des Molenbruchs ϕ und der Debye-Länge l_D dargestellt. Aus dieser Grafik ist erkennbar, dass der Modul k bei gegebener Debye-Länge anfangs schnell mit λ ansteigt und dann in etwa konstant bleibt. Die Höhe des erreichten Maximalwertes steigt dabei näherungsweise linear mit der Debye-Länge l_D . Der Unterschied zwischen dem Modul k_λ bei konstantem Dissoziationsgrad und dem Modul k_ϕ des zweikomponentigen Systems ist bei mittleren Dissoziationsgraden bzw. äquimolaren Zusammensetzungen am größten und konvergiert für große Debye-Längen gegen einen nur noch indirekt über die Gleichgewichtsfläche a_0 von l_D abhängigen Wert. Der Gaußsche Modul \bar{k} ist im Dissoziationsgrad und der Debye-Länge sehr symmetrisch und in beiden Variablen monoton fallend. Die Abhängigkeit von der Debye-Länge ist deutlich stärker ausgeprägt als beim Biegemodul k . Damit prägt der Gaußsche Modul auch den Verlauf der in Abbildung 36 gezeigten Kurve für den Modul $\hat{k} = 2k + \bar{k}$ für sphärische Krümmungen. Diese Grafik zeigt auch die Konturlinien für die Nulldurchgänge des Moduls \hat{k} für die drei untersuchten Bedingungen (konstanter Dissoziationsgrad, konstante

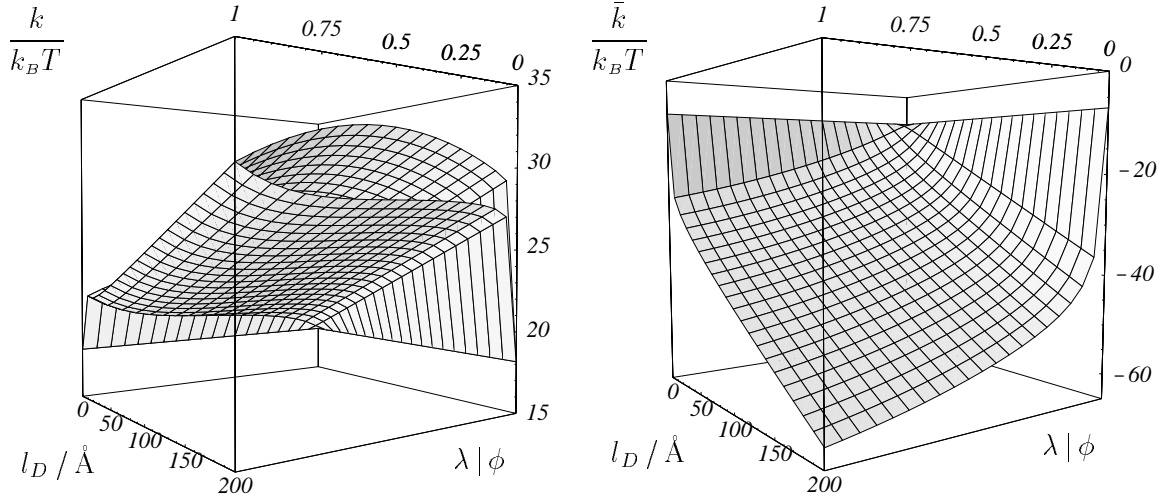


Abb.35: Biegemodul k (links) und Gaußscher Modul \bar{k} (rechts) als Funktion des Dissoziationsgrades λ , bzw. des Molenbruchs ϕ , und der Debye-Länge l_D . Linke Grafik: obere Kurve: Modul k_λ bei konstantem Dissoziationsgrad, untere Kurve: Modul k_ϕ des zweikomponentigen Systems. Modell mit konstantem Abstand $d = 4 \text{ \AA}$, $B^2 \varepsilon = 200 \text{ \AA}^4$.

Dissoziationskonstante, zweikomponentiges System). Wie in Abbildung 34 wird hierbei deutlich, dass eine Destabilisierung gegenüber einer Kugeldeformation (spontane Vesikulation) bei dem Modul für das zweikomponententige System bei einer geringeren Ladungsdichte und kleineren Debye-Längen erfolgt als bei einem konstanten Dissoziationsgrad. Der Fall einer konstanten Dissoziationskonstanten liegt dabei zwischen den beiden erstgenannten Fällen. Die frühere Destabilisierung bei dem zweikomponentigen System steht im Einklang mit einer Beobachtung von Kellay et al. [89], wonach die bisherigen theoretischen Modelle eine zu geringe Abhängigkeit des Moduls \hat{k} von der Debye-Länge voraussagen. Interessant ist weiterhin, dass durch sehr hohe Ladungsdichten und großen Debye-Längen nicht nur eine Vesikelbildung, sondern auch eine Porenbildung in der Vesikelmembran induziert werden kann [14]. Spontane Vesikulationen lassen sich auch durch Polyethylenoxid-dekorierte Lipide hervorgerufen [162].

Die zu den Abbildungen 20 (S. 52) und 22 (S. 53) analoge Grafik 37 zeigt den Energieverlauf eines Rotationsellipsoids als Funktion des Bogenmaßes entlang der Talsohle der freien Energie für verschiedene Ladungszustände. Dabei wird als Scharparameter der Anteil der geladenen Moleküle in der äußeren Monoschicht zwischen $\phi^E = 0.3$ und 0.65 systematisch variiert. Der Molenbruch der inneren Monoschicht bleibt konstant bei $\phi^I = 0.5$ fixiert. Zum besseren Vergleich ist auch eine Kurve für ein Vesikel mit einer nahezu ungeladenen inneren Monoschicht ($\phi^E = 0.15$, $\phi^I = 0.025$) dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass sich sphärische Vesikel durch eine Erhöhung des Anteils an geladenen Molekülen in der äußeren Monoschicht ebenso gegenüber einem gestreckten Ellipsoid destabilisieren lassen wie durch eine Erhöhung

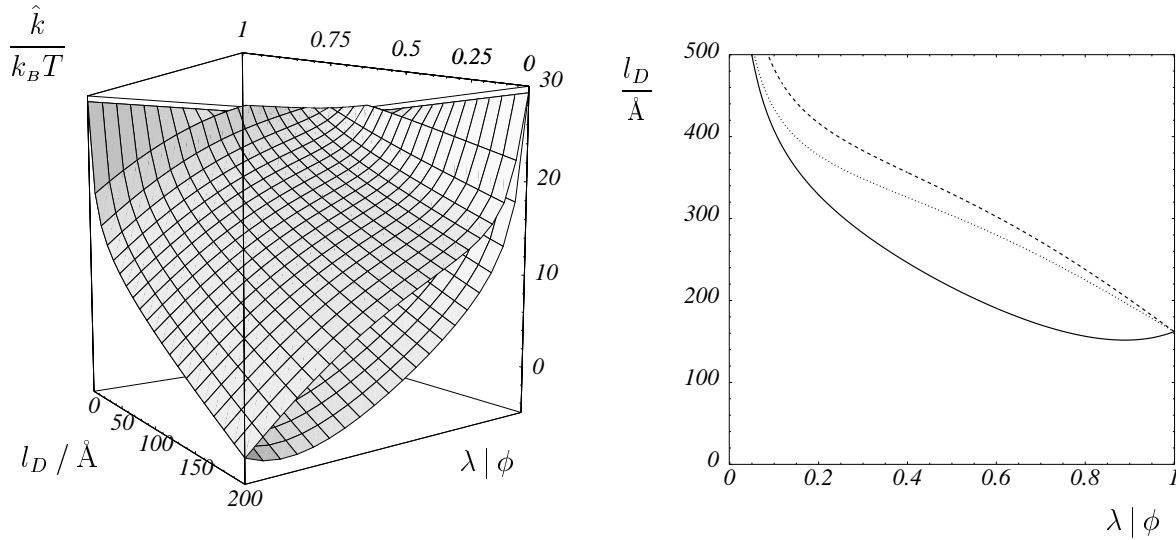


Abb. 36: Links: Modul \hat{k} für sphärische Krümmungen als Funktion des Dissoziationsgrades λ bzw. des Molenbruchs ϕ . Obere Kurve: konstanter Dissoziationsgrad, untere Kurve: zweikomponentiges System. Rechts: Konturlinien der Nulldurchgänge von \hat{k} . Konstanter Dissoziationsgrad: durchgezogen, konstante Dissoziationskonstante: punktiert, zweikomponentiges System: gestrichelt. Sonst wie Abbildung 35.

der Molekülanzahl (vgl. Abbildungen 20 und 22). Denn durch die Vergrößerung der molekularen Fläche a^E mit der Ladung wird der Gesamtflächenbedarf $A^E = N^E a^E$ der Monoschicht ebenso vergrößert wie durch eine Erhöhung der Molekülanzahl N^E . Ein Effekt der Kopfgruppenladungen lässt sich auch experimentell nachweisen. In einer Arbeit von Lee et al. [107] konnten nach Einschätzung der Autoren die Kopfgruppen der externen Monoschicht durch eine Erhöhung des pH-Wertes im äußeren Volumen reversibel dissoziiert werden. Dadurch ließ sich ein Übergang zu einer birnenförmig gestreckten Vesikelform erreichen. Die Interpretation dieses Experiments wird in Abschnitt 7.3 noch eingehender diskutiert.

7.2 Lösungen mit ein- und zweiwertigen Salzionen

Zweiwertige Ionen haben aufgrund ihrer höheren Ladung eine stärker abschirmende Wirkung als einwertige Ionen. Für ein Salz, dass bei Solvatation ausschließlich divalente Ionen freisetzt, nimmt die linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung (Debye-Hückel-Näherung) die Form

$$\Delta \Psi = \kappa^2 \Psi \quad \text{mit} \quad \kappa = 2 \sqrt{8 \pi l_B \bar{n}_2} = \frac{2}{l_{D_2}} \quad (135)$$

an. Bei dieser Gleichung entsprechen sich die Lösung $\Psi_2(\lambda, l_{D_2})$ für zweiwertige Ionen und die Lösung $\Psi_1(\lambda, l_{D_1})$ für einwertige Ionen, wenn $l_{D_2} = 2 l_{D_1}$ gewählt wird. Für kleine Potenzialwerte (kleine Ladungsdichten und kleine Debye-Längen) ist daher zu erwarten, dass die biegeelastischen Moduln für $l_{D_2} = 2 l_{D_1}$ gut übereinstimmen (Abbildungen 38 und 39). Wird

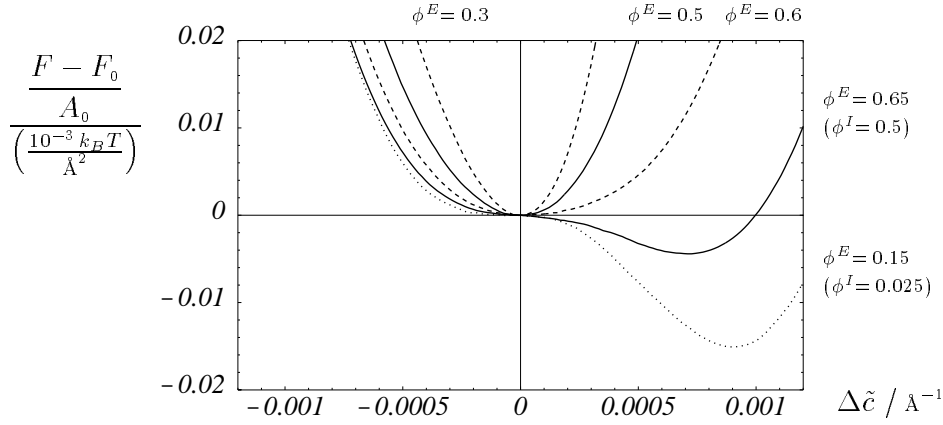


Abb. 37: Flächennormierte Differenz zwischen der freien Energie eines Rotationsellipsoids und einer Kugel als Funktion der Abweichung $\Delta\tilde{c}$ vom sphärischen Referenzzustand (vgl. Abbildung 20, S. 52). Scharparameter ist der Molenbruch in der äußeren Monoschicht $\phi^E = 0.3, 0.5, 0.6$ und 0.65 , der Molenbruch der inneren Monoschicht ist $\phi^I = 0.5$ (durchgezogene und gestrichelte Kurven). Für die gepunktete Kurve gilt $\phi^E = 0.15$ und $\phi^I = 0.025$. Debye-Länge $l_D = 200 \text{ \AA}$, Modell mit konstantem Abstand $d = 4 \text{ \AA}$, $B\varepsilon = 10 \text{ \AA}^2$.

als Maß für die Abschirmung die Abklinglänge κ^{-1} der exponentiellen Ionenverteilung herangezogen, so schirmen die zweiwertigen Ionen die Oberflächenladungen dabei viermal so stark ab wie die einwertigen Ionen.

Sind in der Lösung sowohl einwertige als auch zweiwertige Salze enthalten, lässt sich die zugehörige Poisson-Boltzmann-Gleichung derzeit nicht analytisch lösen. Die Berechnung des Potentials und der freien Energie erfolgt somit mit numerischen Verfahren. Dabei zeigt sich, dass die Prozedur zur Bestimmung des elektrostatischen Potentials bei kleinen Krümmungen nur für kleine Ladungsdichten und kleine Debye-Längen zufriedenstellend konvergiert (relative Fehlertoleranz $< 10^{-5}$). Dies gilt insbesondere für zweiwertige Ionen und Mischungen aus ein- und zweiwertigen Ionen. Da die Entwicklung der freien Energie um den planaren Zustand erfolgt und bei negativen Krümmungen der Krümmungsradius ein Vielfaches der jeweils kleineren Debye-Länge nicht unterschreiten darf (verschwindendes Potential im Krümmungsmittelpunkt), ist es notwendig, auch kleine Krümmungen in die Rechnungen aufzunehmen, um verlässliche Ergebnisse zu erzielen. Wegen der beschränkten numerischen Konvergenz können dabei jedoch nur Ladungsdichten bis $\phi \leq 0.12$ und kleine Debye-Längen bis $l_{D1}, l_{D2} \leq 50 \text{ \AA}$ behandelt werden. Für die betrachteten Ladungszustände sind die Unterschiede zwischen den Moduln bei konstantem Dissoziationsgrad und den Moduln des zweikomponentigen Systems klein und für die weitere Diskussion von untergeordneter Bedeutung. Daher wird im Folgenden nur noch das zweikomponentige System behandelt. Ferner werden ausschließlich Bishichten betrachtet, wobei in Erweiterung der bisherigen Methodik auch die Spontankrümmung c_0^E

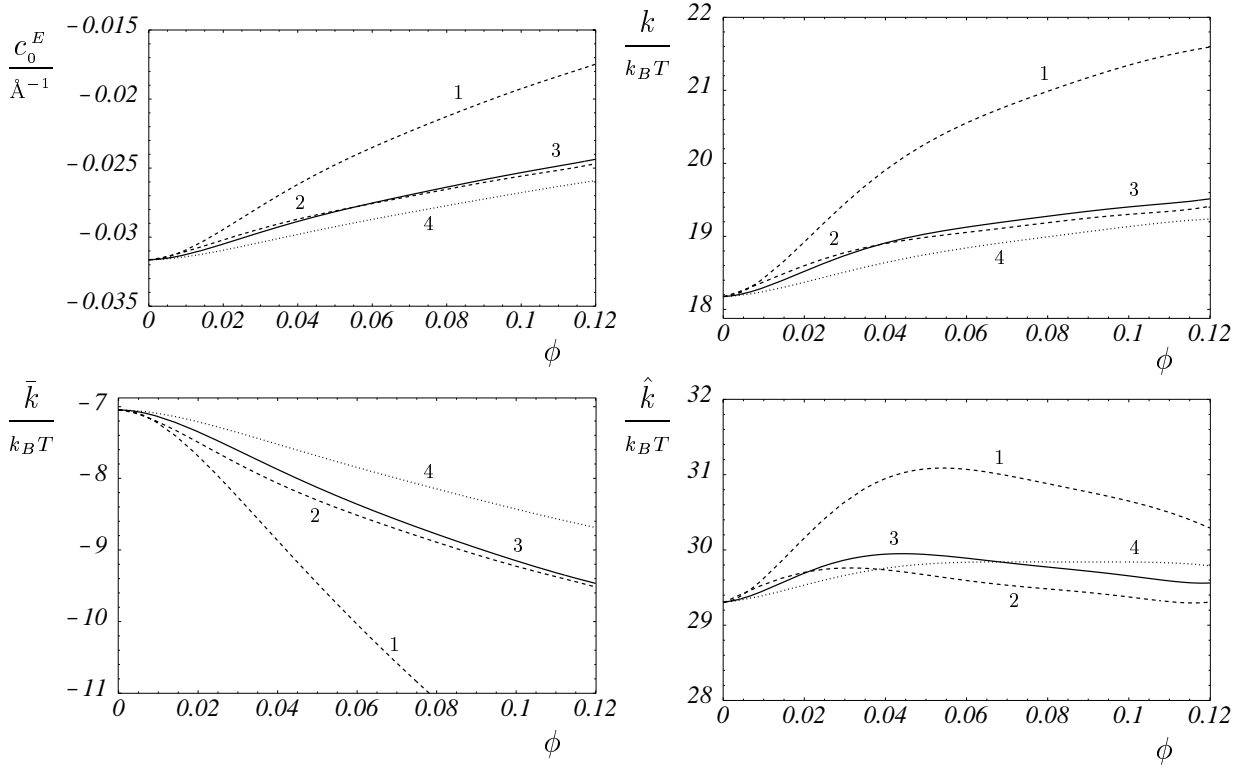


Abb.38: Spontankrümmung c_0^E der externen Monoschicht einer symmetrischen Bilschicht sowie Biegemodul k , Gaußscher Modul \bar{k} und der Modul \hat{k} für sphärische Deformation als Funktion des Molenbruchs ϕ der geladenen Moleküle. 1: nur monovalentes Salz, $l_{D1} = 25 \text{ \AA}$ (gestrichelt), 2: nur divalentes Salz, $l_{D2} = 50 \text{ \AA}$ (gestrichelt), 3: Mischung aus mono- und divalentem Salz, $l_{D2} = 2 l_{D1} = 50 \text{ \AA}$ (durchgezogen), 4: nur divalentes Salz, $l_{D2} = 25 \text{ \AA}$ (gepunktet). Modell mit konstantem Abstand $d = 4 \text{ \AA}$, $B^2 \varepsilon = 200 \text{ \AA}^4$.

der externen Monoschicht in die grafische Darstellung aufgenommen wird. Dies geschieht zum einen, um das Verhalten der Spontankrümmung c_0 der korrespondierenden Monoschicht abzuschätzen. Zum anderen ist die Wirkung divalenter Salze auf die Spontankrümmung auch in Hinblick auf die Kalzium-induzierte Fusion von Liposomen [5, 6] von Interesse. Bei diesem Prozess spielen jedoch vermutlich die Verringerung der molekularen Gleichgewichtsfläche und der Aufbau von Kalzium-Brücken zum benachbarten Vesikel (Ca^{2+} trans Komplexe) eine größere Rolle.

Abbildung 38 zeigt die Spontankrümmung c_0^E der äußeren Monoschicht einer symmetrischen Bilschicht sowie den Biegemodul k , den Gaußschen Modul \bar{k} und den Modul \hat{k} für sphärische Krümmungen als Funktion des Molenbruchs ϕ der geladenen Moleküle. Im Geltungsbereich der Debye-Hückel-Näherung ($|\Phi| < 25 \text{ mV}$ entsprechend $\phi < 0.013$) [18, 3] stimmen die Moduln für rein monovalente und rein divalente Lösungen für $l_{D2} = 2 l_{D1}$ erwartungsgemäß gut überein (gestrichelte Kurven, 1 und 2). Bei höheren Ladungsdichten ist erkennbar, dass die divalenten Ionen die Oberflächenladungen deutlich mehr als viermal so

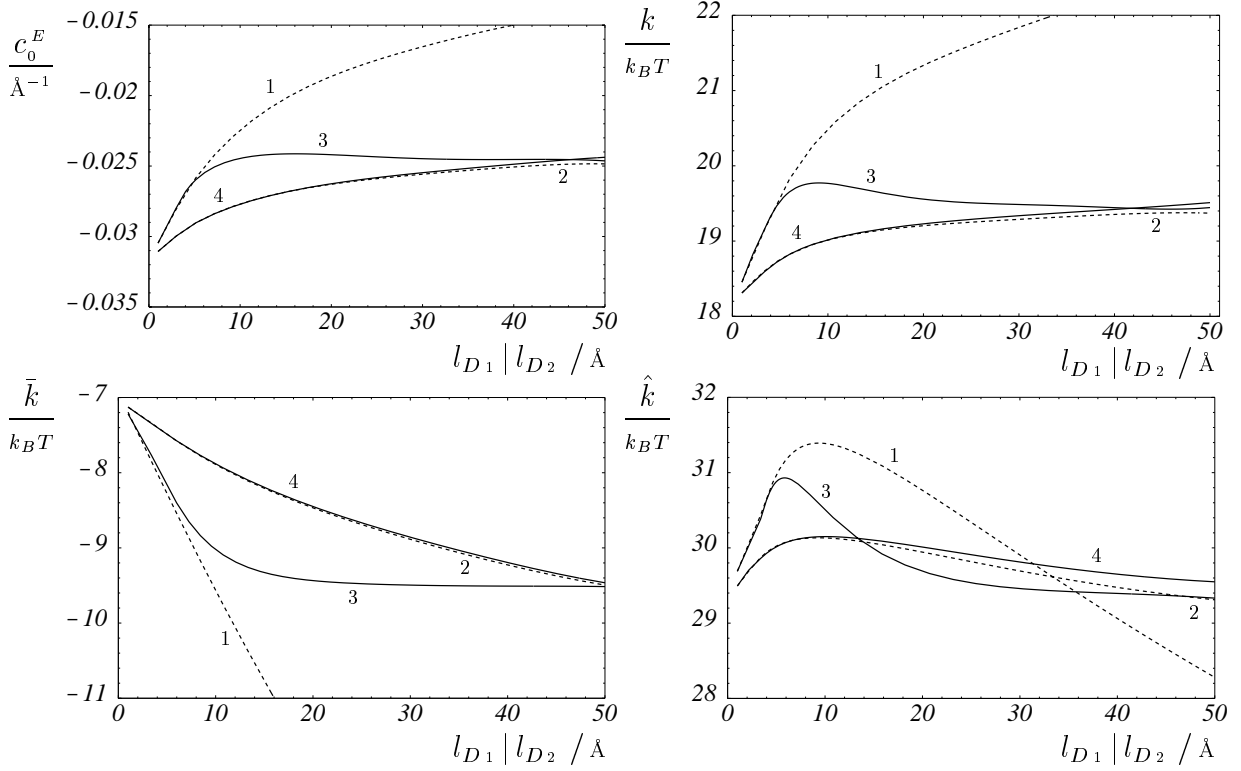


Abb. 39: Spontankrümmung c_0^E sowie Moduln k , \bar{k} und \hat{k} als Funktion der Debye-Länge der monovalenten (l_{D1}) oder divalenten (l_{D2}) Ionen für einen Anteil von $\phi = 0.12$ geladener Moleküle. 1: nur monovalentes Salz (Funktion von l_{D1} , gestrichelt), 2: nur divalentes Salz (Funktion von l_{D2} , gestrichelt), 3: Mischung aus mono- und divalentem Salz (Funktion von $l_{D1}, l_{D2} = 50 \text{ \AA}$, durchgezogen), 4: Mischung aus mono- und divalentem Salz (Funktion von $l_{D2}, l_{D1} = 25 \text{ \AA}$, durchgezogen). Sonst wie Abbildung 38.

stark abschirmen wie die monovalenten Ionen. Die gezeigte Mischung aus mono- und divalenten Salzen mit $l_{D2} = 2 l_{D1} = 50 \text{ \AA}$ (durchgezogene Linien, 3) folgt bei kleinen Ladungsdichten (Linearisierung) dem Verlauf der Kurven einer rein divalenten Lösung mit $l_{D2} = \sqrt{2} \cdot 25 \text{ \AA} = 35 \text{ \AA}$, die zwischen den gezeigten Kurven für $l_{D2} = 50 \text{ \AA}$ (gestrichelte Kurven, 2) und $l_{D2} = 25 \text{ \AA}$ (gepunktete Linien, 4) liegt. Bei höheren Ladungsdichten nähern sich die Moduln der Mischung dann zunehmend den Moduln des rein divalenten Systems mit $l_{D2} = 50 \text{ \AA}$ an. Bemerkenswert ist hierbei, dass der Modul k der Mischung etwas oberhalb des Moduln des rein divalenten Systems liegt, obwohl zusätzlich monovalente Ionen anwesend sind. Bei einer einfachen Additivität der Effekte wäre anzunehmen, dass die Abschirmung durch zusätzliche Ionen gesteigert würde, und der Modul der Mischung immer unterhalb des Moduln des divalenten Systems bleibt, wie dies für den Betrag des Gaußschen Moduls \bar{k} der Fall ist.

Abschließend zeigt Abbildung 39 die Bishicht-Moduln als Funktion der Debye-Länge für einen Anteil von $\phi = 0.12$ geladenen Molekülen. Im Geltungsbereich der Debye-Hückel-Näherung bei kleinen Debye-Längen ($l_{D2}, 2 l_{D1} < 5.6 \text{ \AA}$) lassen sich die Moduln für die rein mono-

und divalenten Systeme durch eine zweifache Stauchung der l_{D_2} -Achse erwartungsgemäß gut zur Deckung bringen. Bei einer Mischung aus mono- und divalenten Ionen mit $l_{D_2} = 50 \text{ \AA}$ folgen die Moduln für $l_{D_1} < 5 \text{ \AA}$ zunächst dem monovalenten System und nähern sich dann als Funktion von l_{D_1} den durch die konstante Konzentration der divalenten Ionen vorgegebenen Grenzwerten ($k = 19.4 k_B T$, $\bar{k} = -9.5 k_B T$, Abbildung 38) an. Die Kurven der Mischung mit $l_{D_1} = 25 \text{ \AA}$ folgen dem rein divalenten System als Funktion von l_{D_2} vergleichsweise länger, bevor sie sich den durch die konstante Konzentration der monovalenten Ionen vorgegebenen Grenzwerten ($k = 21.6 k_B T$, $\bar{k} = -12.9 k_B T$, Abbildung 38) annähern. Hierbei fällt auf, dass der Modul k als Funktion der Debye-Länge ein Maximum durchläuft (Kurve 3, durchgezogen), was bei einer reinen Additivität der Effekte beider Salze wegen der Monotonität der Moduln des rein monovalenten Systems (Kurve 1, gestrichelt) nicht zu erwarten gewesen wäre.

Wegen der numerisch bedingten Beschränkung auf geringe Ladungsdichten und kleine Debye-Längen liegen die erwarteten Änderungen in den Biegemoduln im Bereich von einigen wenigen $k_B T$. Die relativen Änderungen in den Biechicht-Moduln liegen damit unterhalb von 10 % und dürften experimentell derzeit kaum messbar sein. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die beschriebenen Effekte wie etwa das für k und \hat{k} auftretende Maximum in den Kurven 3 in Abbildung 39 auch bei höherer Ladung und größeren Debye-Längen zu beobachten sind. In diesem Sinne stellt sich eine experimentelle Überprüfung als durchaus lohnend dar.

7.3 Diskussion

Abschließend werden die Ergebnisse der vorangehenden Abschnitte zur Elektrostatik von Membranen vornehmlich in Hinblick auf die vereinfachenden Annahmen der Gouy-Chapmann-Theorie und die Unterschiede zwischen den drei untersuchten Grundannahmen diskutiert.

Die Vernachlässigung der Korrelationseffekte, die mit zunehmender Valenz der Salzionen eine immer stärkere Rolle spielen, ist bereits im Abschnitt 6.2 angesprochen worden. Ebenfalls bereits erwähnt wurde die Voraussetzung, dass bei Windsor I Systemen (Öl-in-Wasser-Systemen) der mittlere Abstand zwischen den Mikroemulsionströpfchen deutlich oberhalb der zweifachen Debye-Länge liegen muss, damit die Tröpfchen als isoliert betrachtet werden können. Entsprechend muss die Debye-Länge bei Winsor II Systemen (Wasser-in-Öl-Systemen) kleiner als der Tröpfchenradius sein, damit das elektrostatische Potenzial im Krümmungsmittelpunkt in guter Näherung verschwindet. Diese Voraussetzungen gelten sinngemäß auch für Vesikel. Ist das Verhältnis von Debye-Länge zum mittleren Abstand benachbarter Membranen groß, muss die Wechselwirkung der Membranen explizit in den Rechnungen berücksichtigt werden. Hierzu wird im Allgemeinen das Poisson-Boltzmann-Zell-Modell verwendet. Die hierzu von Daicic [37]

vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die so berechneten elektrostatischen Moduln mit kleiner werdendem Partikelabstand immer weniger von der Ladung und der Debye-Länge abhängen als die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse bei unendlicher Verdünnung. Dieser Sachverhalt bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die in den Abbildungen 32 und 33 bei kleinen Salzkonzentrationen bzw. kleinen Ladungsdichten auftretenden Unterschiede zwischen Theorie und Experiment. Dass die Anwesenheit benachbarter Moleküle eine wichtige Rolle spielt, wird auch durch die von Oberdisse und Porte [132, 137] durchgeführten Experimente und theoretischen Berechnungen zum Verhalten thermisch stabiler Mikrovesikel nahegelegt.

Der Gouy-Chapman-Ansatz vernachlässigt weiterhin den endlichen Radius der Ionen, wie er in der Theorie der Stern-Schicht [86, 85] berücksichtigt wird. Nach Evans und Wennerström [51] kann dieser Effekt jedoch in kolloidalen Systemen wegen der dort auftretenden kleinen Oberflächenpotenziale vernachlässigt werden. Bei der Behandlung von divalenten Salzen wird in dieser Arbeit angenommen, dass die geladenen Moleküle vollständig dissoziiert sind. Daher spielt die Möglichkeit einer 1 : 2 - stöchiometrischen Bindung, d.h. der gleichzeitigen Bindung eines divalenten Ions an zwei verschiedene Kopfgruppen, die von Cohen und Cohen [32, 33] theoretisch beschrieben und von Altenbach und Seelig [2] experimentell gemessen wurde, keine Rolle. Die Ladungsverteilung innerhalb der Kopfgruppenregion sowie der stetige Übergang der Permittivitäten zwischen dem hydrophobem Membrankern und der umgebenden Lösung [23, 140, 168, 103] wird von der Gouy-Chapmann-Theorie ebenfalls nicht berücksichtigt. Es kann jedoch erwartet werden, dass diese Aspekte für die elastischen Eigenschaften der Membran nur dann von Bedeutung sind, wenn die Debye-Länge in derselben Größenordnung liegt wie die Ausdehnung der Übergangsbereiche [26]. Die damit verbundenen hohen Salzkonzentrationen stehen jedoch nicht im Mittelpunkt der hier vorgestellten Arbeit. Von Cevc et al. [24, 18, 19, 91] wird vermutet, dass die Hydratisierung der Kopfgruppen durch die Kopfgruppenladung beeinflusst wird. Die hierzu entwickelten theoretischen Ansätze sind jedoch nach Auffassung der Autoren noch nicht vollständig ausgereift [18, 91] und wurden deshalb hier nicht verwendet.

Eine theoretische Arbeit von Nelson und McQuarrie [128] deutet darauf hin, dass die Diskretheit der Oberflächenladungen für das elektrostatische Potenzial bei Abständen unterhalb der Debye-Länge eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass Korrelationen zwischen den Oberflächenladungen benachbarter kolloidaler Partikel bei großen Debye-Längen für die elektrostatische Wechselwirkung von Bedeutung sind [52]. Jedoch ist hier zu berücksichtigen, dass Korrelationen bei monovalenten Salzlösungen eine untergeordnete Rolle spielen und sich die Oberflächenladungen nicht grundsätzlich von den Ionen der Lösung unterscheiden. Weiterhin lassen sich Diskretheitseffekte der Oberflächenladungen nach einem Übersichtsartikel von Cevc [18], zumindest für monovalente Ionen, weder experimentell

noch durch numerische Simulationen eindeutig bestätigen [72, 18].

Chou et al. [30] weisen darauf hin, dass die Gouy-Chapman-Theorie eine bestimmte Nettoladung im Inneren von Vesikeln voraussetzt. Diese Bedingung kann verletzt sein, wenn die Membran durch aktive Transportmechanismen einen transmembranen Protonen- oder Ionengradienten aufrechterhält [44, 45]. Nach den Ergebnissen von Chou et al. [30] können sich dabei deutliche Abweichungen zur Gouy-Chapmann-Theorie einstellen. Die passive Diffusion von Ionen durch die Membran ist besonders für Protonen sehr schnell. In der Literatur werden für die transmembrane Permeabilität von Wasserstoffionen abnormal hohe Werte im Bereich von $10^{-5} \frac{m}{s}$ angegeben, die gegenüber anderen monovalenten Ionen wie Natrium und Kalium um 9 Zehnerpotenzen erhöht sind [41, 59]. Lee et al. [107] gehen dennoch davon aus, dass transmembrane pH -Gradienten über längere Zeit experimentell stabil bleiben. Eine andere Interpretation der von Lee et al. durchgeführten Experimente wäre jedoch auch in sofern möglich, als dass die beobachteten Formänderungen der Vesikel nach einer Erhöhung des pH -Wertes im externen Volumen durch eine gleichzeitige Aufladung der externen und internen Monoschicht herbeigeführt werden könnten. Die von Chan et al. [30] veröffentlichten Ergebnisse zum elektrostatischen Anteil an der Spontankrümmung asymmetrisch geladener Bilschichten liessen sich durch eigene Rechnungen in guter Näherung reproduzieren. Auf die Darstellung der entsprechenden Ergebnisse wurde jedoch zugunsten der Rechnungen für die Rotationsellipsoide in Abschnitt 6.2 (Abbildung 37) verzichtet, da sich eine Membranasymmetrie nur in einer geschlossenen Lipid-Biltschicht über längere Zeit aufrechterhalten lässt [44, 45] und in solchen Systemen neben der Membrankrümmung die Flächendifferenzen der Monoschichten eine große Rolle spielen (Abschnitt 4.6). Auch Kraayenhof et al. [99] erklären, ähnlich wie Lee et al. [107], die Abnahme des Vesikelradius mit der Ladung (geringere Ionenbindung) mit einer möglicherweise durch den Herstellungsprozess (Extrusion) bedingten asymmetrischen Verteilung der Oberflächenladungen. Eine alternative Erklärungsmöglichkeit ergibt sich hier durch die elektrostatisch bedingte Verkleinerung des Biegemoduls \hat{k} mit zunehmender Membranladung (Abbildung 34, S. 79), wodurch sich der Widerstand gegenüber einer Kugelkrümmung verringert.

Abschließend werden die drei untersuchten Grundannahmen (konstanter Dissoziationsgrad, konstante Dissoziationskonstante, zweikomponentiges System) diskutiert. Die Annahme eines konstanten Dissoziationsgrades entspricht mit Ausnahme der Arbeit von Porte und Liguore [136] und der erst vor kurzem erschienenen Publikation von Bergström [13] der bisher üblichen Betrachtungsweise. Sie ist für die thermodynamische Nebenbedingung einer konstanten Oberflächenspannung mit dem Fall eines zweikomponentigen Systems identisch, da die molekulare freie Energie nur vom Produkt $\lambda \phi$ abhängt. Die Voraussetzung einer konstanten Dissoziationskonstanten ist für kolloidale Festkörperpartikel eine sinnvolle Annahme [160, 159], da erwartet

werden kann, dass hier der Krümmungsradius nur einen geringen Einfluss auf die Beschaffenheit der Grenzschicht hat. Bei amphiphilen Membranen ändert sich jedoch wegen des flüssigkristallinen Charakters der Moleküle (langgestreckte und entlang der Membrannormalen ausgerichtete Moleküle) die molekulare Geometrie im Bereich der Kopfgruppen. Copeland und Andersen [34] vertreten, gestützt auf experimentelle Messungen zur Verschiebung der intrinsischen Dissoziationskonstanten im Bereich des Hauptübergangs, die Auffassung, dass der intrinsische pK -Wert eng an die molekulare Fläche gebunden ist. Hinweise auf eine Abhängigkeit der pK -Werte von der Molekülgeometrie ergeben sich auch aus numerischen *ab initio* Molekülorbital-Rechnungen [149]. Die relative Vergrößerung der Kopfgruppenfläche beim Schmelzen der Kohlenwasserstoffketten kann für die meisten Phospholipide mit einer Ausdehnung um 20 % abgeschätzt werden. Dies entspricht in etwa der Änderung der Kopfgruppenfläche beim Biegen einer planaren Membran in eine Kugelform mit dem Radius $R = 70 \text{ \AA}$. Jedoch ist zu erwarten, dass der Hauptübergang wegen der mit ihm verbundenen eingreifenden Veränderungen in der strukturellen Organisation einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Ionenbindungseigenschaften hat. Für viele Phospholipide sind von Tocanne und Teissié [167], Marsh [116], Cevc [18] und Tatulian [166] pK -Werte zusammengetragen worden. Als Beispiel findet sich für den ersten pK -Wert von Phosphatidsäure in der Gel-Phase der Wert 2 und in der flüssig-kristallinen Phase der höhere Wert 2.3. Umgekehrt ergibt sich für Phosphatidylglyzerol der Wert 1.6 in der flüssig-kristallin kondensierten Phase und der niedrigere Wert 1.2 in der flüssig-kristallin ausgedehnten Phase [167]. Es lässt sich daher keine eindeutige Regel für die Änderung des pK -Wertes mit der molekularen Fläche aufstellen. Auch hängen die Ergebnisse sensitiv von den experimentellen Bedingungen ab [167, 18, 166]. Der Einfluss der Molekülgeometrie auf den pK -Wert kann auch ionenspezifisch sein. Mattai et al. [117] finden für Li^+ , nicht aber für Na^+ , NH_4^+ und Ca^{2+} , eine Abhängigkeit des Bindungsverhaltens vom Sättigungsgrad der Kohlenwasserstoffketten. Während Na^+ und NH_4^+ nur eine schwache Wechselwirkung mit der Membran zeigen, ist diese für Li^+ und Ca^{2+} stark ausgeprägt und bei mittleren molekularen Flächen am größten. Differenzielle Bindungseffekte von Ionen werden auch von Kraayenhof et al. [99] beschrieben. Eklund et al. [50] demonstrieren weiterhin, dass auch Stereoisomere von Phospholipiden ein unterschiedliches elektrostatisches Verhalten der Membran induzieren können. Ein weiterer Punkt ist die Aufrichtung der im ungeladenen Zustand fast parallel zu Membranoberfläche ausgerichteten Phospholipid-Kopfgruppen mit zunehmender Ladung [153, 1, 113, 115]. Diese Eigenschaft ist auch für das Verständnis von Phasenübergängen und Phasensegregationen in amphiphilen Membranen von Bedeutung [113]. Makino et al. [114] finden sogar für neutrale Phospholipide eine Abhängigkeit der Kopfgruppenkonformation von der Salzkonzentration der Lösung, die sie auf den Dipolcharakter der Kopfgruppen zurückführen. Offensichtlich lassen die bisherigen ex-

perimentellen Arbeiten kein klares Bild vom Verhalten geladener Kopfgruppen bei Änderungen der Membrankrümmung erkennen. Deshalb kann die Annahme einer konstanten Dissoziationskonstanten generell nur als Arbeitshypothese betrachtet werden.

Die dritte hier untersuchte Grundannahme ist die, dass sich die Membran aus ungeladenen und vollständig geladenen Molekülen zusammensetzt. Dieser Fall unterscheidet sich von dem ersten Fall einer konstanten Dissoziationskonstanten nur für die biegeelastischen Moduln bei konstanten chemischen Potenzialen. In diesem Fall ist der Modul k_ϕ für das zweikomponentige System immer kleiner als der Modul k_λ für das einkomponentige System bei konstantem Dissoziationsgrad (Gleichungen (25) und (131) sowie Abbildungen 30 und 31, S. 74 und 75). Dies ist konsistent mit einem Ergebnis von Fogden und Ninham [56], wonach die Biegeenergie einer wellenförmig (sinusförmig) gebogenen Membran genau dann minimal ist, wenn sich die räumliche Ladungsverteilung so einstellt, dass das Oberflächenpotenzial überall gleich ist. Die Änderung der Ladungsverteilung wird dabei durch einen Molekülaustausch zwischen Bereichen mit unterschiedlicher Krümmung (räumlich konstante chemische Potenziale) ermöglicht. Die Bedingung eines konstanten chemischen Potenzials ist auch von Porte und Ligoure [136] behandelt worden, wobei das chemische Potenzial eines zweikomponentigen Systems als Ableitung der Flächendichte ρ nach dem Molenbruch ϕ definiert wird. Dies entspricht in dem hier verfolgten Ansatz der auf die molekulare Fläche bezogenen Differenz der chemischen Potenziale (Abschnitt 2.2). In der durch $\rho_{nc}^\phi = 0$ definierten neutralen Fläche ist diese Bedingung identisch mit der Konstanz beider chemischen Potenziale. Die Autoren machen im Weiteren vereinfachende Annahmen und gehen nicht die Position der neutralen Fläche ein. Ferner beschränken sie sich darauf, eine normierte Differenz der Moduln grafisch als Funktion des Parameters p darzustellen. Dennoch stimmen die Ergebnisse dieser Publikation qualitativ recht gut mit den in diesem Kapitel berechneten Ergebnissen überein. Foret und Würger [57] haben ebenfalls bereits mit der Bedingung eines konstanten chemischen Potenzials gearbeitet, wobei der Schwerpunkt ihrer Arbeit auf der Wechselwirkung verschiedener Kohlenwasserstoffketten liegt. Bergström [13] behandelt geladene Vesikel bei konstantem chemischen Potenzial. Jedoch lassen sich die dort erzielten Ergebnisse nur schwer in den hier gewählten thermodynamischen Rahmen einordnen.

Besonders die gute Übereinstimmung mit den experimentell an Mikroemulsionen gemessenen Moduln und die Ergebnisse für nichtideale Mischungen lassen die Bedingung konstanter chemischer Potenziale für die Kolloidwissenschaften als interessant erscheinen. Es wäre deshalb zu wünschen, dass ihr in Zukunft mehr Aufmerksamkeit gewidmet wird.

8 Zusammenfassung

Die Zusammenfassung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse erfolgt zur besseren Übersicht nach Kapiteln getrennt.

8.1 Kapitel 1 - Modellierungskonzepte

Der erste Abschnitt dieses Kapitels enthält eine Einführung in die grundlegenden Ansätze zur Beschreibung amphiphiler Membranen. Neben der Darstellung des molekularen Modellierungsansatzes konzentriert sich dieser Abschnitt auf Konzepte zur Behandlung geschlossener Membranformen. In dem nachfolgenden Abschnitt werden Ausdrücke für die biegeelastischen Moduln ein- und zweikomponentiger Monoschichten für die Randbedingung einer konstanten Oberflächenspannung und konstanter chemischer Potenziale hergeleitet. Dazu wurde ein vollständiger thermodynamischer Rahmen entwickelt, der besonders die Behandlung konstanter chemischer Potenziale ermöglicht. Dieser Fall ist in der Literatur bisher kaum und nur unter vereinfachenden Annahmen betrachtet worden. Daran anschließend wird das Parallellflächenmodell für amphiphile Membranen eingeführt und die Transformation der Biegemoduln in die jeweiligen neutralen Flächen angegeben. Im letzten Abschnitt erfolgt eine Erweiterung der Ergebnisse auf symmetrische Bishichten, wobei die Kopplung zwischen der externen und internen Monoschicht erstmals explizit im Formalismus berücksichtigt wird.

8.2 Kapitel 2 - Kontinuumsmechanische Beschreibungsweise

Das zweite Kapitel vertieft die physikalischen Grundlagen der Membranelastizität durch eine kontinuumsmechanischen Darstellung. Dabei wird zunächst die aus der Literatur bekannte Herleitung der Äquivalenz zweier Integralausdrücke mit einem vereinfachten Verfahren nachvollzogen. Es wird dann gezeigt, dass sich die Äquivalenz auch direkt aus einer bekannten Integralidentität herleiten lässt. Weiterhin werden erstmals alle Entwicklungskoeffizienten der molekularen freien Energie einer einkomponentigen Monoschicht für beide Integralformen vollständig angegeben. Darauf aufbauend werden aus der generalisierten Laplace-Gleichung Schlussfolgerungen hinsichtlich der krümmungsabhängigen Änderung der Druckdifferenz zwischen externem und internem Volumen gezogen und Grenzen für das Auftreten kubischer Phasen aufgezeigt. Diese konnten in ersten Versuchen experimentell bestätigt werden.

8.3 Kapitel 3 - Beispiele

Zunächst wird in diesem Kapitel das verwendete molekulare Modell für ein- und zweikomponentige Membranen vorgestellt, dass auch nichtideale Wechselwirkungen der Moleküle berück-

sichtigt. Der zweite Abschnitt untersucht die generellen Eigenschaften dieses Modells anhand der elastischen Moduln. Hierbei zeigt sich, dass sich die Moduln bei einer konstanten Oberflächenspannung und konstanten chemischen Potenzialen für nichtideale Mischungen deutlich unterscheiden können. Insbesondere ergibt sich bei konstanten chemischen Potenzialen die Möglichkeit einer Destabilisierung der Membran. Weiterhin ergeben sich Unterschiede, wenn der Abstand oder das Volumen zwischen den effektiven Wechselwirkungsflächen als konstant angenommen wird. Anschließend werden Mikroemulsionen untersucht, wobei festgestellt wird, dass die Entwicklungen der Biegeenergie um den planaren und den spontanen Zustand auch bei relativ kleinen Krümmungsradien gut übereinstimmen. Thema des folgenden Abschnitts sind invers hexagonale Phasen bei osmotischen Druckdifferenzen und erhöhtem Umgebungsdruck. Hierbei können die experimentellen Daten von Rand et al. [139] in einer über die Analyse von Kozlov und Winterhalter [98] hinausgehenden Darstellung gut reproduziert werden. Weiterhin kann aufgrund der direkten Behandlung der osmotischen Druckdifferenz eine Instabilität für HII-Phasen bei negativen Druckdifferenzen postuliert werden. Die Ergebnisse der Modellierung von Hochdruckexperimenten unterstützt eindeutig die Hypothese einer druckabhängigen Hydratisierung der Kopfgruppen. Der sich anschließende Abschnitt über ellipsoide Moden bei Mikroemulsionen lässt die Notwendigkeit einer globalen Minimierung der Verteilungsfunktionen für die molekulare Fläche und die Zusammensetzung erkennen. Jedoch unterscheiden sich die jeweiligen Moduln mit und ohne Optimierung bei idealem Mischungsverhalten nur um etwa 20 %. Die nachfolgend für Bischichten durchgeführten Rechnungen lassen einen deutlich größeren Effekt für nichtideale Mischungen erkennen. In diesem letzten Abschnitt wird auch das ADE-Modell für Bischichten mit molekularen Rechnungen verglichen. Hierbei ergibt sich eine gute qualitative Übereinstimmung. Bei nichtidealen Mischungen zeigt sich für ellipsoide Formänderungen ein elastisches Verhalten, dass den biegeelastischen Moduln bei konstanten chemischen Potenzialen entspricht. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die Moduln bei konstanten chemischen Potenzialen für eine vereinfachende Beschreibung des elastischen Verhaltens von Vesikeln besser geeignet sind als die Moduln bei einer konstanten Oberflächenspannung. Die Beispielrechnungen dieses Kapitels legen nahe, dass sich die elastischen Eigenschaften amphiphiler Membranen durch geeignete Mischungen verschiedener Molekülarten fast beliebig steuern lassen, wobei die Ursache für die große Variabilität nicht primär in den Eigenschaften der einzelnen Moleküle an sich sondern in deren nichtidealen Mischungsverhalten zu suchen ist.

8.4 Kapitel 4 - Mean-Field Kettenstatistik

Die zentrale Fragestellung dieses Kapitels ist es herauszufinden, inwieweit sich die numerischen Ergebnisse der Single-Chain Mean-Field Kettenstatistik mit einfachen phänomenologischen Mo-

dellen reproduzieren lassen. Diese Frage lässt sich für Monoschichten durchaus positiv beantworten. Das Ergebnis für Bischichten ist jedoch weniger eindeutig, da die Bischicht-Mittelfläche weit von der neutralen Fläche der Monoschichten entfernt ist (Approximationsproblem), und die untersuchten phänomenologischen Modelle keinerlei Kopplungen zwischen den Monoschichten berücksichtigen (Modellproblem). Ein direkter Vergleich zwischen Mono- und Bischichtmoduln zeigt wie erwartet, dass die Werte für Bischichten gegenüber den doppelten Werten für Monoschichten leicht erhöht sind.

8.5 Kapitel 5 - Elektrostatik

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Elektrostatik von Membranen im Rahmen der Gouy-Chapmann-Theorie behandelt. Dabei werden erstmals krümmungsabhängige Änderungen im Dissoziationsgrad der Kopfgruppen betrachtet. Weiterhin werden die für die numerische Berechnung der elektrostatischen Energie in Anwesenheit von Mischungen aus ein- und zweiwertigen Salzionen notwendigen Formeln angegeben.

8.6 Kapitel 6 - Elastische Eigenschaften geladener Membranen

Hier werden die Ergebnisse für die Abhängigkeit der Moduln vom elektrischen Ladungszustand der Kopfgruppen dargestellt. Für monovalente Salzlösungen ergeben sich für die Moduln k für zylindrische und \hat{k} für sphärische Krümmungen Unterschiede im Bereich von 10 – 30 % zwischen den drei untersuchten Bedingungen eines konstanten Dissoziationsgrades, einer konstanten Dissoziationskonstanten und der Auffassung als zweikomponentiges System. Der zweite Fall liegt dabei immer zwischen dem ersten und dem dritten Fall, wobei sich die Kurven für kleine Ladungsdichten dem ersten und für große Ladungen dem dritten Fall annähern. Die Ergebnisse zu den zweikomponentigen Systemen sind qualitativ konsistent mit den unter vereinfachenden Annahmen gewonnenen Resultaten von Porte und Ligoure [136]. Die theoretischen Rechnungen wurden weiterhin mit experimentellen Messungen an Mikroemulsionen von Gradzielski und Farago [52] sowie Eastoe et al. [49] verglichen. Dabei zeigt sich, dass die Moduln des zweikomponentigen Systems bei konstanten chemischen Potenzialen sehr gut mit den experimentell gewonnenen Moduln übereinstimmen. Dadurch konnte der bisher auftretende Widerspruch zwischen Theorie und Experiment, der durch einen theoretisch vorhergesagten, jedoch experimentell nicht messbaren Anstieg des Moduln \hat{k} bei kleinen Ladungsdichten bedingt war, gelöst werden. Da die Moduln für Bischichten qualitativ recht gut mit den Moduln für Monoschichten übereinstimmen, wird auf eine analoge 2-dimensionale Darstellung verzichtet. Stattdessen werden die Moduln zur besseren Veranschaulichung als Funktion der Ladung und der Debye-Länge 3-dimensional dargestellt. Damit wird die bei hohen Ladungsdichten und

großen Debye-Längen auftretende Instabilität gegenüber einer Kugeldeformation (spontane Vesikulation) besonders deutlich. Es zeigt sich, dass die Destabilisierung für das zweikomponentige System signifikant früher, d.h. bei kleineren Ladungsdichten und kleineren Debye-Längen, auftritt als bei einem konstanten Dissoziationsgrad. Eine stärkere Abhängigkeit der Membranelastizität von der Debye-Länge wird dabei auch von Kellay et al. [89] aufgrund von experimentellen Ergebnissen gefordert. In einer zu Kapitel 3 analogen Vorgehensweise wird weiterhin gezeigt, dass sich sphärische Vesikel durch eine asymmetrische Ladungsverteilung gegenüber gestreckten Ellipsoiden ebenso destabilisieren lassen wie durch eine asymmetrische Molekülverteilung. Die Moduln in Anwesenheit von ein- und zweiwertigen Salzionen können aufgrund der eingeschränkten Konvergenz des numerischen Verfahrens nur für kleine Ladungsdichten und kleine Debye-Längen berechnet werden. Für kleine Potenzialwerte ergibt sich dabei das für den linearen Bereich erwartete Verhalten. Für größere Ladungsdichten und Debye-Längen schirmen die zweiwertigen Ionen die Oberflächenladungen deutlich stärker ab als im linearen Bereich. Generell zeigt sich ein gut nachvollziehbares Verhalten. Jedoch deuten einige Effekte auf einen nichtadditiven Einfluss der ein- und zweiwertigen Ionen hin. Hier können zukünftige experimentelle Messungen angreifen. Abschließend werden die Näherungen der Gouy-Chapman-Theorie und die drei in dieser Arbeit betrachteten Randbedingungen eingehend diskutiert.

8.7 Appendix

Appendix A enthält die Transformationsgleichungen zwischen den Entwicklungskoeffizienten der molekularen freien Energie und der Flächendichte der freien Energie für Mono- und Bischichten. Weiterhin werden für beide Größen die Transformationsgleichungen für die Darstellung in verschiedenen beschreibenden Flächen angegeben. In Appendix B wird die generalisierte Laplace-Gleichung hergeleitet, wobei im Unterschied zu der ursprünglichen Darstellung von Buff [16], auf eine vollständige explizit ko-kontravariante Notation Wert gelegt wird. Appendix C begründet, warum die freie Energie der umgebenden Lösung unter der Inkompressibilitätsannahme nicht berücksichtigt werden muss. Appendix D behandelt den Zusammenhang zwischen der Inkompressibilität und dem Transformationsverhalten der freien Energie. Appendix E stellt schließlich die für das Verständnis der Elektrostatik geladener Oberflächen notwendigen Grundlagen dar. Hierbei wird neben dem Fall konstanter chemischer Potenziale der Salzionen auch der Fall einer konstanten Teilchenanzahl behandelt, da in diesem Zusammenhang eine Gleichung in der Publikation von Deserno et al. [42] korrigiert werden konnte. Weiterhin wird die Herleitung der elektrostatischen Moduln von Lekkerkerker [109] unter Zusammenfassung der Ausdrücke für zylindrische und sphärische Geometrie für positive Gegenionen nachvollzogen. Abschließend werden die in dieser Arbeit zusätzlich benötigten Koeffizienten berechnet.

Literatur

- [1] H. Akutsu and T. Nagamori. *Biochemistry*, 30:4510–4516, 1991.
- [2] C. Altenbach and J. Seelig. *Biochemistry*, 23:3913–3920, 1984.
- [3] D. Andelmann. Electrostatic Properties of Membranes: The Poisson-Boltzmann Theory. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Structure and Dynamics of Membranes*. Elsevier, 1995.
- [4] Y. Aota-Nakano, S. J. Li, and M. Yamazaki. *Biochim. Biophys. Acta*, 1461:96–102, 1999.
- [5] K. Arnold. Molekulare Mechanismen der Membranfusion. Technical Report 2, Sächsische Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, 1994.
- [6] K. Arnold. Cation Induced Vesicle Fusion Modulated by Polymers and Proteins. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Structure and Dynamics of Membranes*. Elsevier, 1995.
- [7] M. Barner and F. Flohr. *Analysis II*. de Gruyter, 1989.
- [8] A. Ben-Shaul. Molecular Theory of Chain Packing, Elasticity and Lipid-Protein Interaction in Lipid Bilayers. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Membranes: Their Structure and Conformations*. Elsevier, 1994.
- [9] A. Ben-Shaul. Molecular Theory of Chain Packing, Elasticity and Lipid-Protein Interaction in Lipid Bilayers. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Structure and Dynamics of Membranes*. Springer, 1995.
- [10] A. Ben-Shaul and W. M. Gelbart. Statistical Thermodynamics of Amphiphile Self-Assembly: Structure and Phase Transitions in Micellar Solutions. In *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*. Springer, 1994.
- [11] M. Bergström. *J. Coll. Int. Sci.*, 181:208–219, 1996.
- [12] M. Bergström. *Langmuir*, 12(10):2454–2463, 1996.
- [13] M. Bergström. *Langmuir*, 17:7675–7686, 2001.
- [14] M. D. Betterton and M. P. Brenner. *Phys. Rev. Lett.*, 82(7):1598–1601, 1999.
- [15] M. J. Bowick, S. M. Catterall, M. Falcioni, G. Thorleifsson, and K. N. Anagnostopoulos. *J. Phys. I France*, 6:4762–4772, 1996.
- [16] F. P. Buff. *J. Chem. Phys.*, 25:146–153, 1955.
- [17] C. R. Cantor and P. R. Schimmel. *Biophysical Chemistry, Part III: The behavior of biological macromolecules*. H. W. Freeman and Company, 1980.
- [18] G. Cevc. *Biochim. Biophys. Acta*, 1031(3):311–382, 1990.
- [19] G. Cevc. *Chem. Phys. Lipids*, 57:293–307, 1991.
- [20] G. Cevc. Material Transport Across Permeability Barriers by Means of Lipid Vesicles. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Structure and Dynamics of Membranes*. Elsevier, 1995.
- [21] G. Cevc, D. Gebauer, J. Stieber, A. Schatzlein, and G. Blume. *Biochim. Biophys. Acta*, 1368:201–215, 1998.

- [22] G. Cevc and IDEA AG. <http://www.idea-ag.de>, 2002.
- [23] G. Cevc and D. Marsh. *J. Phys. Chem.*, 87:376–379, 1983.
- [24] G. Cevc and D. Marsh. *Phospholipid Bilayers*. Wiley, 1987.
- [25] G. Cevc, A. Schatzlein, D. Gebauer, and G. Blume. Ultra-high efficiency of drug and peptide transfer through the intact skin by means of novel drug-carriers, Transfersomes. In K. R. Bain, J. Hadgkraft, W. J. James, and K. A. Water, editors, *Prediction of Percutaneous Penetration*. STS Publishing.
- [26] G. Cevc, S. Svetina, and B. Žekš. *J. Phys. Chem.*, 85:1762–1767, 1981.
- [27] D. Y. C. Chan and D. J. Mitchell. *J. Coll. Int. Sci.*, 95(1):193–197, 1983.
- [28] J. Charvolin and J. F. Sadoc. Films of Amphiphiles and Minimal Surfaces. In R. Lipowsky, D. Richter, and K. Kremer, editors, *The Structure and Conformation of Amphiphilic Molecules*, pages 234–243. Springer, 1991.
- [29] P. Chen, S. S. Susnar, M. Pasandideh-Fard, J. Mostaghimi, and A. W. Neumann. *Adv. Coll. Int. Sci.*, (63):179–193, 1996.
- [30] T. Chou, M. V. Jarič, and E. D. Siggia. *Biophys. J.*, 72:2042–2055, 1997.
- [31] H. Chung and M. Caffrey. *Biophys. J.*, 66:377–381, 1994.
- [32] J. A. Cohen and M. Cohen. *Biophys. J.*, 36:623–651, 1981.
- [33] J. A. Cohen and M. Cohen. *Biophys. J.*, 46:487–490, 1984.
- [34] B. R. Copeland and H. C. Andersen. *Biochemistry*, 21(12):2812–2820, 1982.
- [35] C. Czeslik, R. Malessa, R. Winter, and G. Rapp. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*, 368:847–851, 1996.
- [36] C. Czeslik, R. Winter, G. Rapp, and K. Bartels. *Biophys. J.*, 68:1423–1429, 1995.
- [37] J. Daicic, A. Fogden, I. Carlsson, H. Wennerström, and B. Jönsson. *Phys. Rev. E*, 54(4):3984–3998, 1996.
- [38] M. Daoud. *Soft matter physics*. Springer, 1999.
- [39] H. T. Davis. *Statistical mechanics of phases, interfaces, and thin films*. VCH Publishers, 1996.
- [40] P.-G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [41] D. W. Deamer and W. Nichols. *J. Membrane Biol.*, 107:91–103, 1989.
- [42] M. Deserno, C. Holm, and S. May. *Macromolecules*, 33:199–206, 2000.
- [43] H. Deuling and W. Helfrich. *J. Phys.*, 37:1335–1345, 1976.
- [44] P. F. Devaux. *Biochemistry*, 30:1163–1173, 1991.
- [45] P. F. Devaux and A. Zachowski. *Chem. Phys. Lipids*, 73:107–120, 1994.
- [46] D. E. Discher, D. H. Boal, and S. K. Boey. *Phys. Rev. E*, 55(4):1321–1345, 1997.

- [47] H.-G. Döbereiner, E. Evans, M. Kraus, U. Seifert, and M. Wortis. *Phys. Rev. E*, 55(4):4458–4474, 1997.
- [48] M. doCarmo. *Differentialgeometrie von Kurven und Flächen*. Vieweg, 1983.
- [49] J. Eastoe, D. Sharpe, R. K. Heenan, and S. Egelhaaf. *J. Phys. Chem. B*, 101:944–948, 1997.
- [50] K. K. Eklund, J. A. Virtanen, K. Vuori, J. Patrikainen, and P. K. J. Kinnunen. *Biochemistry*, 26:7542–7545, 1987.
- [51] D. F. Evans and H. Wennerström. *The Colloidal Domain*. VCH Publishers, 1994.
- [52] B. Farago and M. Gradzielski. *J. Chem. Phys.*, 114(22):10105–10122, 2001.
- [53] D. R. Fattal. *Molecular Models of Lipid Membranes*. PhD thesis, Hebrew University Jerusalem, Israel, 1996.
- [54] P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Wiley, 1969.
- [55] A. Fogden, J. Daicic, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham. *Physica A*, 234:167–188, 1997.
- [56] A. Fogden and B. W. Ninham. *Langmuir*, 7:590–595, 1991.
- [57] L. Foret and A. Würger. 86(26):5930–5933, 2001.
- [58] J.-B. Fournier. *Europhys. Lett.*, 43(6):725–730, 1998.
- [59] Y. Fujitani and D. Bedeaux. *Biophys. J.*, 73:1805–1814, 1997.
- [60] P. Garidel and A. Blume. *Biochim. Biophys. Acta*, 1371:83–95, 1998.
- [61] P. Garidel, C. Johann, and A. Blume. *Biophys. J.*, 72:2196–2210, 1997.
- [62] R. B. Gennis. *Biomembranes : molecular structure and function*. Springer, 1989.
- [63] R. E. Goldstein, A. I. Pesci, and V. Romero-Rochin. *Phys. Rev. A*, 41(10):5504–5515, 1990.
- [64] G. Gompper. *Self-Assembling Amphiphilic Systems*. Academic Press, 1994.
- [65] G. Gompper and D. M. Kroll. *J. Phys. I France*, 6:1305–1320, 1996.
- [66] G. Gompper and D. M. Kroll. *J. Phys. Cond. Mat.*, 9:8795–8834, 1997.
- [67] M. Gradzielski. *Michael Gradzielski (Universität Bayreuth), Persönliche Korrespondenz*, 2001.
- [68] M. Gradzielski, D. Langevin, and B. Farago. *Phys. Rev. E*, 53(4), 1996.
- [69] M. Gradzielski, D. Langevin, T. Sottmann, and R. Strey. *J. Chem. Phys.*, 106(19):8232–8238, 1997.
- [70] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker. *Thermodynamik und Statistische Mechanik*. Harri Deutsch, 1993.
- [71] M. Hamm and M. M. Kozlov. *Eur. Phys. J. B*, 6:519–528, 1998.
- [72] S. G. Hartsel and D. S. Cafiso. *Biochemistry*, 25:8214–8219, 1986.
- [73] H. Hauser. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 86:5351–5355, 1989.

- [74] H. Hauser, N. Gains, and M. Müller. *Biochemistry*, 22:4775–4781, 1983.
- [75] H. Hauser and G. Poupart. Lipid Structure. In P. Yeagle, editor, *The Structure of Biological Membranes*, pages 3–71. CRC Press, 1992.
- [76] W. Helfrich. *Z. Naturforsch.*, 28c(11/12):693–703, 1973.
- [77] W. Helfrich. *Z. Naturforsch.*, 33a:305, 1978.
- [78] W. Helfrich. Amphiphilic Mesophases Made of Defects. In R. Balian, editor, *Physics of Defects, Les Houches Session XXXV*, pages 713–755. North Holland, 1981.
- [79] W. Helfrich. *J. Phys.*, 47:321–329, 1986.
- [80] W. Helfrich. Elasticity and Thermal Undulations of Fluid Films of Amphiphiles. In J. Charvolin, J. F. Joanny, and J. Zinn-Justin, editors, *Liquids at Interfaces, Les Houches Session XLVIII*, pages 209–237. Elsevier, 1990.
- [81] W. Helfrich. Bending Elasticity of Fluid Membranes. In P. L. Luisi and P. Walde, editors, *Giant Vesicles*, pages 51–70. Wiley, 2000.
- [82] W. Helfrich and M. M. Kozlov. *J. Phys. II France*, 3:287–292, 1993.
- [83] C. A. Helm, L. Laxhuber, M. Lösche, and H. Möhwald. *Coll. Poly. Sci.*, 264:46–55, 1986.
- [84] T. L. Hill. *Statistical Thermodynamics*. Dover, 1986.
- [85] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science, Volume I and II*. Oxford Science Publications, 1995.
- [86] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1991.
- [87] F. Jähnig, K. Harlos, H. Vogel, and H. Eibl. *Biochemistry*, 18(8):1459–1468, 1979.
- [88] F. Jülicher. *J. Phys. II France*, 6:1797–1824, 1996.
- [89] H. Kellay, B. P. Binks, Y. Hendrikx, L. T. Lee, and J. Meunier. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 49:85–112, 1994.
- [90] A. Kessel, N. Ben-Tal, and S. May. *Biophys. J.*, (81):643–658, 2001.
- [91] S. Kirchner and G. Cevc. *Langmuir*, 10:1934–1947, 1994.
- [92] R. Kjellander, T. Åkesson, Jönsson, and S. Marčelja. *J. Chem. Phys.*, 97(2):1424–1431, 1992.
- [93] R. Kjellander and S. Marčelja. *Chem. Phys. Lett.*, 127(4):402–407, 1986.
- [94] R. Kjellander and S. Marčelja. *J. Phys. France*, 49:1009–1015, 1988.
- [95] M. M. Kozlov, S. L. Leikin, and V. S. Markin. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 85(4):277–292, 1989.
- [96] M. M. Kozlov and V. S. Markin. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 85(4):261–276, 1989.
- [97] M. M. Kozlov and M. Winterhalter. *J. Phys. II France*, 1:1077–1084, 1991.
- [98] M. M. Kozlov and M. Winterhalter. *J. Phys. II France*, 1:1085–1100, 1991.

- [99] R. Kraayenhof, G. J. Sterk, H. W. Wong Fong Sang, K. Krab, and R. Epand. *Biochim. Biophys. Acta*, 1282:293–302, 1996.
- [100] P. A. Kralchevsky, T. D. Gurkov, and K. Nagayama. *J. Coll. Int. Sci.*, 180:619–622, 1996.
- [101] V. Kumaran. *J. Chem. Phys.*, 99(7):5490–5499, 1993.
- [102] O. Lade and A. Krawietz. *J. Chem. Phys.*, 115(23):10986–10997, 2001.
- [103] G. Lamm and G. R. Pack. *J. Phys. Chem.*, 101:959–965, 1997.
- [104] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Elastizitätstheorie*. Akademie Verlag, 1991.
- [105] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Klassische Feldtheorie*. Akademie Verlag, 1991.
- [106] C.-H. Lee, W.-C. Lin, and J. Wang. *Phys. Rev. E*, 64:020901(R)(1–4), 2001.
- [107] J. Lee, P. G. Petrov, and H.-G. Döbereiner. *Langmuir*, 15(24), 1999.
- [108] S. Leibler. *J. Phys. France*, 47:507–516, 1986.
- [109] H. N. W. Lekkerkerker. *Physica A*, 159:319–328, 1989.
- [110] H. N. W. Lekkerkerker. *Physica A*, 167:384–394, 1990.
- [111] R. Lipowsky. *Nature*, 349:475–481, 1991.
- [112] R. Lipowsky and E. Sackmann, editors. *Structure and Dynamics of Membranes*. Elsevier, 1995.
- [113] P. M. Macdonald, J. Leisen, and F. M. Marassi. *Biochemistry*, 30:3558–3566, 1991.
- [114] K. Makino, T. Yamada, M. Kimura, T. Oka, H. Ohshima, and T. Kondo. *Biophys. Chem.*, 41:175–183, 1991.
- [115] F. M. Marassi and Macdonald. *Biochemistry*, 31:10031–10036, 1992.
- [116] D. Marsh. *CRC Handbook of Lipid Bilayers*. CRC Press, 1990.
- [117] J. Mattai, H. Hauser, R. A. Demel, and G. G. Shipley. *Biochemistry*, 28:2322–2330, 1989.
- [118] S. May. *J. Chem. Phys.*, 105(18):8314–8323, 1996.
- [119] S. May. *Elastische Eigenschaften mehrkomponentiger und geladener amphiphiler Membranen*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany, 1996.
- [120] S. May. *Eur. Biophys. J.*, 29:17–28, 2000.
- [121] S. May and A. Ben-Shaul. *J. Chem. Phys.*, 103(9):3839–3848, 1995.
- [122] S. May, Y. Bohbot, and A. Ben-Shaul. *J. Phys. Chem. B*, (101):8648–8657, 1997.
- [123] J. C. Melrose. *Indust. Eng. Chem.*, 60(3):53–70, 1968.
- [124] L. Miao, U. Seifert, M. Wortis, and H.-G. Döbereiner. *Phys. Rev. E*, 49(6):5389–5407, 1994.
- [125] S. T. Milner and S. A. Safran. *Phys. Rev. A*, 36(9):4371–4379, 1987.
- [126] D. J. Mitchell and B. W. Ninham. *Langmuir*, 5:1121–1123, 1989.

- [127] B. L.-S. Mui, H.-G. Döbereiner, T. D. Madden, and P. R. Cullis. *Biophys. J.*, 69:930–941, 1995.
- [128] A. P. Nelson and D. A. McQuarry. *J. theor. Biol.*, 55:13–27, 1975.
- [129] T. T. Nguyen, I. Rouzina, and B. I. Shklovskii. *Phys. Rev. E*, 60(6):7032–7039, 1999.
- [130] M. Nielsen, L. Miao, J. H. Ipsen, O. G. Mouritsen, and M. J. Zuckermann. *Phys. Rev. E*, 54(6):4762–4772, 1996.
- [131] B. W. Ninham and V. A. Parsegian. *J. theor. Biol.*, 31:405–428, 1971.
- [132] J. Oberdisse and G. Porte. *Phys. Rev. E*, 56(2), 1997.
- [133] T. A. J. Payens. *Philips Res. Rep.*, 10:425–481, 1955.
- [134] H. A. Pinnow and W. Helfrich. *Eur. Phys. J. E*, 3:149–157, 1999.
- [135] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau, and J. Marignan. *J. Phys. France*, 50:1335–1347, 1989.
- [136] G. Porte and C. Ligoure. *J. Chem. Phys.*, 102, 1995.
- [137] G. Porte and J. Oberdisse. *Colloids and Surfaces*, 128:101–105, 1997.
- [138] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge UP, 1992.
- [139] R. P. Rand, N. L. Fuller, S. M. Gruner, and V. A. Parsegian. *Biochemistry*, (29):76–87, 1990.
- [140] H. Richardsen, U. Vierl, G. Cevc, and W. Fenzl. *Europhys. Lett.*, 34(7):543–548, 1996.
- [141] F. Richter. *Frank Richter, EMBL Außenstation am Desy Hamburg, Persönliche Korrespondenz, E-Mail vom 07.12.2001, bisher unveröffentlichte Daten*.
- [142] C. R. Safinya, E. B. Sirota, D. Roux, and G. S. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, 62:1134, 1989.
- [143] A. S. Safran. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes*. Addison-Wesley, 1994.
- [144] S. A. Safran. *Phys. Rev. A*, 43(6):2903–2904, 1991.
- [145] S. A. Safran. *Adv. Phys.*, 48(4):395–448, 1999.
- [146] S. A. Safran, P. Pincus, and D. Andelmann. *Science*, 248:354–355, 1990.
- [147] S. A. Safran, P. A. Pincus, D. Andelmann, and F. C. MacKintosh. *Phys. Rev. A*, 43(2):1071–1078, 1991.
- [148] S. A. Safran, M. O. Robbins, and S. Garoff. *Phys. Rev. A*, 33(3):2186–2189, 1986.
- [149] S. Scheiner and E. A. Hillenbrand. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 82:2741–2745, 1985.
- [150] R. Schomäcker and R. Strey. *J. Phys. Chem.*, 98:3908–3912, 1994.
- [151] W. Schultz-Piszachich. *Tensoralgebra und -analysis*. Teubner Verlagsgesellschaft, 1977.
- [152] U. S. Schwarz and G. Gompper. *Phys. Rev. E*, 59(5):5528–5541, 1999.
- [153] J. Seelig, P. M. Macdonald, and P. G. Scherer. *Biochemistry*, 26(24):7535–7541, 1987.

- [154] U. Seifert. *Adv. Phys.*, 46(1):13–137, 1997.
- [155] U. Seifert and S. A. Langer. *Europhys. Lett.*, 23:71–76, 1993.
- [156] U. Seifert and R. Lipowsky. Morphology of Vesicles. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Structure and Dynamics of Membranes*. Springer, 1995.
- [157] P. T. C. So, S. M. Gruner, and S. Erramilli. *Phys. Rev. Lett.*, 70(22):3455–3458, 1993.
- [158] J. Song and R. E. Waugh. *J. Biomech. Eng.*, 112:235–240, 1990.
- [159] J. Sonnefeld. *J. Coll. Int. Sci.*, 155:191–199, 1993.
- [160] J. Sonnefeld, W. Vogelsberger, and G. Rudakoff. *Z. Phys. Chem.*, 176:199–209, 1992.
- [161] I. Szleifer, A. Ben-Shaul, and W. M. Gelbart. *J. Phys. Chem.*, (94):5081–5089, 1990.
- [162] I. Szleifer, O. V. Gerasimov, and D. H. Thompson. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 95:1032–1037, 1998.
- [163] I. Szleifer, D. Kramer, A. Ben-Shaul, W. M. Gelbart, and S. A. Safran. *J. Chem. Phys.*, 92(11):6800–6817, 1990.
- [164] C. Tanford. *The Hydrophobic Effect*. Wiley, 1980.
- [165] Y. S. Tarahovsky, A. L. Arsenault, R. C. MacDonald, T. J. McIntosh, and R. M. Epand. *Biophys. J.*, 79:3193–3200, 2000.
- [166] S. A. Tatulian. Ionization and Ion Binding. In G. Cevs, editor, *Phospholipids Handbook*. Marcel Dekker, 1993.
- [167] J.-F. Tocanne and J. Teissié. *Biochim. Biophys. Acta*, 1031:111–142, 1990.
- [168] U. Vierl. *Adsorptionsvorgänge an der hydrophilen Grenzschicht von Phospholipidmembranen*. PhD thesis, Technische Universität München, Germany, 1997.
- [169] D. Vollmer, R. Strey, and J. Vollmer. Oscillating Phase Separation in Microemulsions I: Experimental Observation. *J. Chem. Phys.*, 107:3619, 1997.
- [170] J. Vollmer, D. Vollmer, and R. Strey. *J. Chem. Phys.*, 107:3627, 1997.
- [171] S. H. White and M. C. Wiener. Determination of the Structure of Fluid Lipid Bilayer Membranes. In *Permeability and Stability of Lipid Bilayers*.
- [172] S. H. White and M. C. Wiener. The Liquid-Crystallographic Structure of Fluid Lipid Bilayer Membranes. In *Biological Membranes*. Birkhäuser, 1996.
- [173] M. C. Wiener and S. H. White. *Biophys. J.*, 61:434–447, 1992.
- [174] R. Winter, J. Erbes, R. H. Templer, J. M. Seddon, A. Syrykh, N. A. Warrender, and G. Rapp. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (1):887–893, 1999.
- [175] M. Winterhalter and W. Helfrich. *J. Chem. Phys.*, 96:327–330, 1992.
- [176] Wolfram Research. *MATHEMATICA 3.01*, <http://www.wolfram.com>, 1996.

A Die Entwicklungskoeffizienten

A.1 Die Entwicklungskoeffizienten von ρ

Die Entwicklungskoeffizienten der Flächendichte ρ lassen sich aus den Entwicklungskoeffizienten der molekularen freien Energie f einfach bestimmen. Hierzu werden in der Definitionsgleichung (6) von ρ die molekulare Fläche a und der Molenbruch ϕ entsprechend

$$\rho(n, \bar{n}, \mathbf{c}) = \frac{f(a(n, \bar{n}), \phi(n, \bar{n}), \mathbf{c})}{a(n, \bar{n})} \quad , \quad a(n, \bar{n}) = \frac{1}{n + \bar{n}} \quad , \quad \phi(n, \bar{n}) = \frac{\bar{n}}{n + \bar{n}} \quad , \quad (136)$$

substituiert. Durch Ableitung nach n , \bar{n} und \mathbf{c} und die anschließende Rücksubstitution mit $n_0 = \frac{1 - \phi_0}{a_0}$ und $\bar{n}_0 = \frac{\phi_0}{a_0}$ ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten von ρ als Funktion der Entwicklungskoeffizienten von f . In der folgenden Tabelle sind in der linken Spalte die Koeffizienten für eine einkomponentige planar spannungsfreie Membran ($\phi_0 = 0$, $f_a = 0$) und in der rechten Spalte die vollständigen Ausdrücke angegeben.

$$\begin{aligned} \rho_n &= f_0 \quad , & \rho_n &= f_0 - a_0 f_a - \phi_0 f_\phi \quad , \\ \rho_{nn} &= a_0^3 f_{aa} \quad , & \rho_{nn} &= a_0 \left(a_0^2 f_{aa} + 2 a_0 \phi_0 f_{a\phi} + \phi_0^2 f_{\phi\phi} \right) \quad , \\ & & \rho_{\bar{n}} &= f_0 - a_0 f_a + (1 - \phi_0) f_\phi \quad , \\ & & \rho_{\bar{n}\bar{n}} &= a_0 \left(a_0^2 f_{aa} - 2 a_0 (1 - \phi_0) f_{a\phi} + (1 - \phi_0)^2 f_{\phi\phi} \right) \quad , \\ \rho_c &= \frac{f_c}{a_0} \quad , & \rho_c &= \frac{f_c}{a_0} \quad , \\ \rho_{cc} &= \frac{f_{cc}}{a_0} \quad , & \rho_{cc} &= \frac{f_{cc}}{a_0} \quad , \\ \bar{\rho}_{cc} &= \frac{\bar{f}_{cc}}{a_0} \quad , & \bar{\rho}_{cc} &= \frac{\bar{f}_{cc}}{a_0} \quad , \\ & & \rho_{n\bar{n}} &= a_0 \left(a_0^2 f_{aa} - a_0 (1 - 2\phi_0) f_{a\phi} - (1 - \phi_0) \phi_0 f_{\phi\phi} \right) \quad , \\ \rho_{nc} &= f_c - a_0 f_{ac} \quad , & \rho_{nc} &= f_c - a_0 f_{ac} - \phi_0 f_{\phi c} \quad , \\ & & \rho_{\bar{n}c} &= f_c - a_0 f_{ac} + (1 - \phi_0) f_{\phi c} \quad . \end{aligned} \tag{137}$$

Die Taylorreihe der molekularen freien Energie f^E der externen Monoschicht einer einkomponentigen symmetrischen Bilschicht hat die Form

$$\begin{aligned}
f^E = & f_0 + f_a (a - a_0) + \frac{1}{2} f_{aa} (a - a_0)^2 \\
& + f_{\hat{a}} (\hat{a} - a_0) + \frac{1}{2} f_{\hat{a}\hat{a}} (\hat{a} - a_0)^2 \\
& + f_c (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} f_{cc} (c_1 + c_2)^2 + \bar{f}_{cc} c_1 c_2 \\
& + f_{a\hat{a}} (a - a_0) (\hat{a} - a_0) + f_{ac} (a - a_0) (c_1 + c_2) + f_{\hat{a}c} (\hat{a} - a_0) (c_1 + c_2) \quad ,
\end{aligned} \tag{138}$$

wobei $a = a^E$ und $\hat{a} = a^I$ gesetzt ist. Durch die Entwicklung von

$$\rho^E(n, \hat{n}, \mathbf{c}) = \frac{f(a(n), \hat{a}(\hat{n}), \mathbf{c})}{a(n)} \quad , \quad a(n) = \frac{1}{n} \quad , \quad \hat{a}(\hat{n}) = \frac{1}{\hat{n}} \quad , \tag{139}$$

in $n = n^E$, $\hat{n} = n^I$ und \mathbf{c} ergeben sich für Bilschichten zusätzlich zu den Koeffizienten der Flächendichte ρ einkomponentiger Monoschichten die Kopplungskoeffizienten

$$\rho_{\hat{n}} = -a_0 f_{\hat{a}} \quad , \quad \rho_{\hat{n}\hat{n}} = a_0^3 f_{\hat{a}\hat{a}} + 2a_0^2 f_{\hat{a}} \quad , \quad \rho_{n\hat{n}} = a_0^3 f_{a\hat{a}} - a_0^2 f_{\hat{a}} \quad , \quad \rho_{\hat{n}c} = -a_0 f_{\hat{a}c} \quad . \tag{140}$$

A.2 Die Transformation der Entwicklungskoeffizienten von f

Die Transformationsgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten der molekularen freien Energie f für zwei verschiedene beschreibende Flächen an den Orten \bar{x} und \bar{x}' lassen sich aus der Gleichheit der molekularen Energie für identische Zustände herleiten. Die Gleichheit der in den beiden Koordinatensystemen beschriebenen Zustände kann dadurch sichergestellt werden, dass die Variablen des ungestrichenen Ausgangssystems in den Variablen des gestrichenen Zielsystems ausgedrückt werden. Wegen der Inkompressibilitätsannahme ist dabei auch der Abstand $d_{\bar{x}} = \bar{x}' - \bar{x}$ zwischen den beiden beschreibenden Flächen eine Funktion der Variablen des Zielsystems. Konkret gilt mit $q(\bar{x}, \mathbf{c}') = (1 + d_{\bar{x}}(c'_1 + c'_2) + d_{\bar{x}}^2 c'_1 c'_2)$ und $d_{\bar{x}} = d + d_a(a' - a_0) + d_{\phi}(\phi' - \phi_0) + d_c(c'_1 + c'_2)$ für die Koordinatentransformation

$$a(a', \phi', \mathbf{c}') = a' q(\bar{x}, \mathbf{c}') \quad , \quad \phi(\phi') = \phi' \quad , \quad c_i(a', \phi', c'_i) = \frac{c'_i}{1 + d_{\bar{x}} c'_i} \quad . \tag{141}$$

Durch die Ableitungen von $f'(a', \phi', \mathbf{c}') = f(a(a', \phi', \mathbf{c}'), \phi(\phi'), \mathbf{c}(a', \phi', \mathbf{c}'))$ lassen sich die Entwicklungskoeffizienten der beschreibenden Fläche des Zielsystems aus denen des Ausgangs-

systems bestimmen. Die entsprechenden Transformationsgleichungen lauten

$$\begin{aligned}
f'_a &= f_a \quad , \\
f'_{aa} &= f_{aa} \quad , \\
f'_\phi &= f_\phi \quad , \\
f'_{\phi\phi} &= f_{\phi\phi} \quad , \\
f'_c &= f_c - a_0 f_a d \quad , \\
f'_{cc} &= f_{cc} - 2 a_0 f_{ac} d + a_0^2 f_{aa} d^2 + 2 f_c d - 2 a_0 f_a d_c \quad , \\
\bar{f}'_{cc} &= \bar{f}_{cc} - 2 f_c d + a_0 f_a d^2 \quad , \\
f'_{a\phi} &= f_{a\phi} \quad , \\
f'_{ac} &= f_{ac} - a_0 f_{aa} d - f_a (d + a_0 d_a) \quad , \\
f'_{\phi c} &= f_{\phi c} - a_0 f_{a\phi} d - a_0 f_a d_\phi \quad .
\end{aligned} \tag{142}$$

Für planar spannungsfreie Membranen mit $f_a = 0$ ist die Transformation unabhängig von der Änderung des Abstands $d_{\bar{x}}$ zwischen den beschreibenden Flächen. In diesem Fall ist auch der lineare Koeffizient der Krümmung f_c für alle beschreibenden Flächen gleich. Für einkomponentige Membranen verschwinden alle Ableitungen nach ϕ .

A.3 Die Transformation der Entwicklungskoeffizienten von ρ

Für die Transformationsgleichungen der Entwicklungskoeffizienten der flächenbezogenen Energiedichte ρ wird analog zur molekularen freien Energie vorgegangen. Hierbei ist wegen (136) und mit $d_{\bar{x}} = d + d_n(n' - n_0) + d_{\bar{n}}(\bar{n}' - \bar{n}_0) + d_c(c'_1 + c'_2)$ für die Transformation der Variablen

$$n(n', \bar{n}', \mathbf{c}') = \frac{n'}{q(\bar{x}, \mathbf{c}')} \quad , \quad \bar{n}(n', \bar{n}', \mathbf{c}') = \frac{\bar{n}'}{q(\bar{x}, \mathbf{c}')} \quad , \quad c_i(n', \bar{n}', c'_i) = \frac{c'_i}{1 + d_{\bar{x}} c'_i} \tag{143}$$

zu setzen und die Beziehung

$$\rho'(n', \bar{n}', \mathbf{c}') = \rho(n(n', \bar{n}', \mathbf{c}'), \bar{n}(n', \bar{n}', \mathbf{c}'), \mathbf{c}(n', \bar{n}', \mathbf{c}')) q(\bar{x}, \mathbf{c}') \tag{144}$$

zu fordern. Wie bei der molekularen freien Energie ergeben sich durch Ableitung die Entwick-

lungskoeffizienten der flächenbezogenen Energiedichte des gestrichenen Systems zu

$$\begin{aligned}
\rho'_n &= \rho_n \quad , \\
\rho'_{nn} &= \rho_{nn} \quad , \\
\rho'_{\bar{n}} &= \rho_{\bar{n}} \quad , \\
\rho'_{\bar{n}} &= \rho_{\bar{n}} \quad , \\
\rho'_{\bar{n}\bar{n}} &= \rho_{\bar{n}\bar{n}} \quad , \\
\rho'_c &= \rho_c - f_a d \quad , \\
\rho'_{cc} &= \rho_{cc} + 2 \left(n_0 \rho_{nc} + \bar{n}_0 \rho_{\bar{n}c} \right) d + \left(n_0^2 \rho_{nn} + 2 n_0 \bar{n}_0 \rho_{n\bar{n}} + \bar{n}_0^2 \rho_{\bar{n}\bar{n}} \right) d^2 - 2 f_a d_c \quad , \\
\bar{\rho}'_{cc} &= \bar{\rho}_{cc} - 2 \rho_c d + f_a d^2 \quad , \\
\rho'_{n\bar{n}} &= \rho_{n\bar{n}} \quad , \\
\rho'_{nc} &= \rho_{nc} + \left(n_0 \rho_{nn} + \bar{n}_0 \rho_{n\bar{n}} \right) d - f_a d_n \quad , \\
\rho'_{\bar{n}c} &= \rho_{\bar{n}c} + \left(\bar{n}_0 \rho_{\bar{n}\bar{n}} + n_0 \rho_{n\bar{n}} \right) d - f_a d_{\bar{n}} \quad .
\end{aligned} \tag{145}$$

Für planar spannungsfreie Membranen gilt $f_a = \rho_0 - n_0 \rho_n - \bar{n}_0 \rho_{\bar{n}} = 0$. In diesem Fall ist auch die Transformation der Koeffizienten der Flächendichte der freien Energie unabhängig von der Änderung des Abstands zwischen den beschreibenden Flächen.

B Die generalisierte Laplace-Gleichung

In diesem Teil des Appendix wird die Herleitung der generalisierten Laplace-Gleichung (77) kurz skizziert. Diese Gleichung setzt den Druck an der äußeren und inneren Membranseite mit dem lateralen Druckprofil in Beziehung. Das Vorgehen entspricht im Wesentlichen der Ableitung von Buff [16], in der jedoch nicht explizit auf eine ko-kontravariante Darstellung eingegangen wird. Da in diesem Abschnitt nicht primär die Abhängigkeit der Spannungen und Verschiebungen von der molekularen Fläche a und den Krümmungen \mathbf{c} im Vordergrund steht, wird auf deren explizite Nennung im Funktionsargument verzichtet, d.h. es gilt zum Beispiel $\pi_{\parallel}(x) = \pi_{\parallel}(x, a, \mathbf{c})$.

Wie in Abschnitt 2.3 wird im Weiteren von einem Parallellflächenmodell ausgegangen. Die beschreibende Fläche sei durch die Parametrisierung $\mathbf{P}(u, v)$ gegeben (Abschnitt 2.1). Ein lokales Koordinatensystem der Membran ist dann durch die beiden Tangenzialvektoren $\mathbf{R}_1 = \mathbf{P}_u$

und $\mathbf{R}_2 = \mathbf{P}_v$ sowie den Normalenvektor $\mathbf{R}_3 = \frac{\mathbf{P}_u \times \mathbf{P}_v}{|\mathbf{P}_u \times \mathbf{P}_v|}$ gegeben. Hierbei bezeichnen \mathbf{P}_u und \mathbf{P}_v die Ableitungen der Parametrisierung nach u bzw. v . Zu dem kovarianten Basissystem $\{\mathbf{R}_i\}$ wird mit Hilfe der Orthonormalitätsrelation $\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}^k = \delta_i^k$ ein kontravariantes Basissystem $\{\mathbf{R}^i\}$ konstruiert [151]. Der Tensor mit den Komponenten $g_{ij} = \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j$ ist dabei die kovariante Form, der Tensor mit den Komponenten $g^{ij} = \mathbf{R}^i \cdot \mathbf{R}^j$ die kontravariante Form der Metrik. Für die weiteren Rechnungen ist es günstig, den diagonalen Spannungstensor einer flüssig-kristallinen Membran (Abschnitt 3) in ko-kontravarianter Darstellung anzugeben. Wegen der Symmetrie des Tensors braucht dabei nicht zwischen ersten und zweiten Indizes unterschieden werden und es gilt $\sigma_i^{\ k} = \sigma^k_i = \sigma_i^k$. Mit $\sigma_1^1 = \sigma_2^2 = -\pi_{\parallel}$ und $\sigma_3^3 = -\pi_{\perp}$ ergibt sich für den Spannungstensor in dyadischer Form $\sigma = -\pi_{\parallel}(\mathbf{R}^1 \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}^2 \mathbf{R}_2) - \pi_{\perp} \mathbf{R}^3 \mathbf{R}_3$. In Abwesenheit externer Kräfte ist die mechanische Gleichgewichtsbedingung durch das Verschwinden der Divergenz $\nabla \cdot \sigma = 0$ gegeben [104, 105]. Das laterale Gleichgewicht verlangt, dass bei räumlich konstanten Krümmungen die Komponenten π_{\parallel} und π_{\perp} nur vom Ort x entlang der Membrannormalen abhängen. Für die Auswertung der vertikalen Komponente der Divergenzgleichung ist es vorteilhaft, die Identität

$$\nabla \cdot (\sigma \cdot \mathbf{R}_3) = (\nabla \cdot \sigma) \cdot \mathbf{R}_3 + \sigma \cdot \nabla \mathbf{R}_3 \quad (146)$$

zu verwenden. Hierbei kann die linke Seite mit Hilfe des Gaußschen Satzes in ein Oberflächenintegral überführt werden. Der erste Term der rechten Seite verschwindet. Unter Verwendung der Weingarten-Gleichungen [48] ergibt sich für den kovarianten Gradienten des Normalenvektors $\nabla \mathbf{R}_3 = c_1(x) \mathbf{R}^1 \mathbf{R}_1 + c_2(x) \mathbf{R}^2 \mathbf{R}_2$. Für das innere Tensorprodukt folgt damit $\sigma \cdot \nabla \mathbf{R}_3 = (\sigma_i^k \mathbf{R}^i \mathbf{R}_k) \cdot ((\nabla \mathbf{R}_3)_l^m \mathbf{R}^l \mathbf{R}_m) = \sigma_i^k (\nabla \mathbf{R}_3)_k^i = -\pi_{\parallel}(x) (c_1(x) + c_2(x))$. Die Integration von (146) über das Molekülvolumen führt schließlich auf

$$\pi_{\perp}(x^E) a(x^E) - \pi_{\perp}(x^I) a(x^I) = \int_{x^I}^{x^E} \pi_{\parallel}(\tilde{x}) (c_1(\tilde{x}) + c_2(\tilde{x})) a(\tilde{x}) d\tilde{x} \quad (147)$$

Nach einer einfachen Umformung unter Verwendung von Gleichung (63) und mit $p^{E/I} = \pi_{\perp}(x^{E/I})$ sowie $p^{EI}(x) = p^E$ für $x \geq \bar{x}$ und $p^{EI}(x) = p^I$ für $x < \bar{x}$, wobei ohne Einschränkung $x^I \leq \bar{x} \leq x^E$ vorausgesetzt ist, ergibt sich die übliche Form der generalisierten Laplace-Gleichung

$$p^E - p^I = \int_{x^I}^{x^E} (\pi_{\parallel}(\tilde{x}) - p^{EI}(\tilde{x})) (c_1 + c_2 + 2(\tilde{x} - \bar{x}) c_1 c_2) d\tilde{x} \quad (148)$$

Wird die obere Integrationsgrenze x^E durch die Variable x ersetzt, folgt aus der Ableitung der Gleichung (147) die Beziehung (64) in Abschnitt 3. Diese ergibt sich auch direkt aus dem Verschwinden der dritten Komponente der Divergenz des Spannungstensors.

C Die freie Energie inkompressibler Fluide

Hier wird kurz der hydrostatische Energiebeitrag der umgebenden Lösungsmittel diskutiert. Dabei wird untersucht, ob die Druckänderung eines von einer Membran eingeschlossenen Fluidvolumens in den energetischen Rechnungen berücksichtigt werden muss.

Im statischen mechanischen Gleichgewicht ändert sich der Druck eines Fluidvolumens ohne externe Einwirkung nur dann, wenn es von einer Membran umschlossen und von dieser komprimiert wird. Die Verwendung der Fläche bzw. der Flächenparameter der Membran als thermodynamische Variablen (Abschnitt 2.1) impliziert die Verwendung des Volumens als Variable für das eingeschlossene Fluid. Da bei Inkompressibilität eine Volumenänderung immer mit einer Änderung der Teilchenzahl einhergeht, muss angenommen werden, dass das innere Fluidvolumen mit einem Teilchenreservoir in Verbindung steht. Dieses Reservoir soll hier als endlich angenommen werden. Für das Differenzial der isothermen freien Energie des Gesamtsystems gilt dann

$$\begin{aligned}\delta F &= -p^I \delta V^I + \mu^I \delta N^I - p^E \delta V^E + \mu^E \delta N^E \\ &= \left(p^E - p^I + \frac{\mu^I - \mu^E}{\nu} \right) \delta V^I \quad ,\end{aligned}\tag{149}$$

wobei ν das konstante molekulare Volumen bezeichnet (die für eine Druckänderung notwendige minimale Volumenänderung und die damit verbundene Kompressionsarbeit werden bei inkompressiblen Fluiden vernachlässigt). Druck und chemisches Potenzial eines inkompressiblen Fluids sind bei konstanter Temperatur direkt über die Gibbs-Duhem-Gleichung $-V \delta p + N \delta \mu = 0$ verknüpft. Durch Integration ergibt sich $\mu = \mu_0 + \nu p$. Wird dieser Ausdruck jeweils für μ^E und μ^I eingesetzt, verschwindet die rechte Seite in (149), da die chemischen Potenziale in beiden Volumina bei gleichem Druck übereinstimmen. Unter der Inkompressibilitätsannahme ist es daher nicht notwendig, die hydrostatische Energie der umgebenden Fluide zu berücksichtigen.

D Transformation und Inkompressibilität

Aus der Inkompressibilitätsannahme ergibt sich eine Abstandsänderung zwischen zwei beschreibenden Flächen bei \bar{x} und \bar{x}' (Abschnitt 2.1, S. 6). Die Position $\bar{x} = \bar{x}(a, c)$ und die Variablen $a' = a'(\bar{x}(a, c), a, c)$ und $c' = c'(\bar{x}(a, c), c)$ des gestrichenen Systems werden entsprechend (32) und (34) als Funktionen der Variablen a und c des ungestrichenen Systems aufgefasst. Für die Oberflächenspannung γ und das molekulare Biegemoment κ der beiden beschreibenden Flächen gilt die Beziehung

$$\begin{aligned}\gamma &= \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right) = \gamma' \left(\frac{\partial a'}{\partial a} \right) + \kappa' \left(\frac{\partial c'}{\partial a} \right) \quad , \\ \kappa &= \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right) = \gamma' \left(\frac{\partial a'}{\partial c} \right) + \kappa' \left(\frac{\partial c'}{\partial c} \right) \quad .\end{aligned}\tag{150}$$

Wird der Gleichgewichtszustand über das Verschwinden von Oberflächenspannung und Biegemoment bestimmt, ist dieser Zustand für beide Systeme identisch, da mit γ' und κ' auch γ und κ verschwinden. Bei einer im gestrichenen System konstanten Oberflächenspannung folgt mit $\left(\frac{d\gamma'}{dc} \right) = \gamma' = \kappa' = 0$ für die totale Ableitung der Oberflächenspannung im ungestrichenen System

$$\left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_{\mathbf{p}_0} = \left[\left(\frac{d\kappa'}{dc'} \right) \left(\frac{dc'}{dc} \right) \left(\frac{\partial c'}{\partial a} \right) \right]_{\mathbf{p}_0} = a_0 \tilde{k}' \left[1 - \tilde{c}_0^2 \left(\frac{d\bar{x}'}{dc} \right) \right] \left(\frac{\partial \bar{x}'}{\partial a} \right) \left(\frac{\tilde{c}_0'}{\tilde{c}_0} \right)^4 \tilde{c}_0^2 \quad . \tag{151}$$

Die rechte Seite verschwindet im Allgemeinen nur für $\tilde{c}_0 = 0$. Daher entspricht die Bedingung einer konstanten Oberflächenspannung in den verschiedenen beschreibenden Flächen jeweils einer anderen Randbedingung beim Biegen der Membran. Wie Abbildung 13 auf Seite 42 zeigt, sind die Unterschiede in den Moduln \tilde{k} jedoch minimal. Lediglich in der Nähe von $\varepsilon = 0.7$ ist die gepunktete Linie (beschreibende Fläche im Bereich der Kettenenden) überhaupt von der durchgezogenen Linie (beschreibende Fläche im Bereich der Kopfgruppen) unterscheidbar. Beide Moduln sind in Abbildung 13 jeweils auf die Krümmung in der Öl-Wasser-Grenzfläche bezogen. Dabei transformieren sich die Moduln entsprechend (34) wie

$$\tilde{k}' = \tilde{k} \frac{(1 + (\bar{x}' - \bar{x}) \tilde{c}_0)^4}{(1 - \tilde{c}_0^2 \bar{x}_c')^2} \tag{152}$$

wenn die Krümmung am Ort \bar{x}' statt am Ort \bar{x} gemessen wird und \bar{x}_c' die totale Ableitung des Ortes \bar{x}' nach der Krümmung bezeichnet.

E Grundlagen der Elektrostatik

E.1 Die Poisson-Boltzmann-Gleichung und die elektrostatische freie Energie für Ionen mit beliebiger Valenz

Die Poisson-Boltzmann-Gleichung ergibt sich durch das Einsetzen einer Boltzmann-Verteilung für die freien Ionen in die Poisson-Gleichung

$$\varepsilon \Delta \Phi = -\rho \quad . \tag{153}$$

Hierbei bezeichnet ε die Permittivität des Lösungsmittels, Φ das elektrostatische Potenzial und ρ die Ladungsdichte der sich in Lösung befindlichen Ionen. Die Boltzmann-Verteilung der Ionen

lässt sich aus der Bedingung herleiten, dass die freie Energie der elektrischen Doppelschicht hinsichtlich einer Variation in der Verteilung minimal ist. Dieser Weg soll im Weiteren kurz skizziert werden.

Werden die Teilchen der Doppelschicht als ideales Gas behandelt, ist die isotherme freie Energie durch

$$F_{DL} = \frac{\varepsilon}{2} \int_V (\nabla \Phi)^2 dv + k_B T \sum_{v=-M}^M \int_V n_v \left[\frac{\bar{\mu}_v}{k_B T} - 1 + \ln \left(\frac{n_v}{\bar{n}_v} \right) \right] dv \quad (154)$$

gegeben (vgl. [39, 70] für homogene Gase). Dabei ist n_v die Volumendichte der Teilchen mit der Valenz v und M die maximal vorkommende Valenz. Als Referenzzustand wird die ungeladene Schicht ($\Phi = 0$) mit einem Volumen \bar{V} und den Teilchenanzahlen \bar{N}_v gewählt. In diesem Fall ergibt sich jeweils eine Gleichverteilung mit den Dichten \bar{n}_v und den chemischen Potenzialen $\bar{\mu}_v$. Bei der Variation der freien Energie (154) wird der erste Summand zunächst einzeln behandelt und das dimensionslose Potenzial Ψ sowie die Bjerrum-Länge l_B durch

$$\Psi = \frac{e \Phi}{k_B T} \quad \text{und} \quad l_B = \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon k_B T} \quad (155)$$

eingeführt. Die Bjerrum-Länge ist der Abstand zweier Elementarladungen e , bei dem die Coulomb-Energie der thermischen Energie $k_B T$ entspricht. Für das Lösungsmittel Wasser gilt bei Zimmertemperatur $l_B = 7.14 \text{ \AA}$. Damit folgt für die Variation des ersten Summanden

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{DL}^1}{k_B T} &= \frac{1}{4 \pi l_B} \int_V \nabla \Psi \cdot \nabla (\delta \Psi) dv \\ &= \frac{1}{4 \pi l_B} \int_V \left[\nabla \cdot (\Psi \nabla (\delta \Psi)) - \Psi \Delta (\delta \Psi) \right] dv \\ &= \frac{1}{e} \int_{\partial V} \Psi \delta \sigma ds + \sum_{v=-M}^M \int_V v \Psi \delta n_v dv \quad . \end{aligned} \quad (156)$$

Hierbei ist nach dem Übergang zum Oberflächenintegral (Gaußscher Satz) das Skalarprodukt $\delta(\nabla \Psi_0) \cdot d\mathbf{s}$ durch $4 \pi l_B \frac{\delta \sigma}{e} ds$ ersetzt worden, da $(\nabla \Psi_0) \cdot \frac{d\mathbf{s}}{ds}$ der Normalenableitung

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial n} \right) = \frac{e}{k_B T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} \right) = - \frac{4 \pi l_B}{e} \sigma \quad (157)$$

und damit der Oberflächenladungsdichte σ bis auf den Vorfaktor $-\frac{4 \pi l_B}{e}$ entspricht. Das positive Vorzeichen im Oberflächenintegral resultiert aus den entgegengesetzten Richtungen von Flächenelement und Gradient, wobei letzterer per Konvention in die Lösung hinein zeigt [51]. In (156) ist weiterhin $\delta(\Delta \Psi)$ durch $-4 \pi l_B \sum_{v=-M}^M v \delta n_v$ substituiert worden. Dies folgt mit $\rho = e \sum_{v=-M}^M v n_v$ aus der Poisson-Gleichung (153)

$$\Delta \Psi = \frac{e}{k_B T} \Delta \Phi = -4 \pi l_B \sum_{v=-M}^M v n_v \quad . \quad (158)$$

Für die Variation der freien Energie (154) gilt mit (156)

$$\frac{\delta F_{DL}}{k_B T} = \frac{1}{e} \int_{\partial V} \Psi \delta \sigma ds + \sum_{v=-M}^M \int_V \left[v \Psi + \frac{\bar{\mu}_v}{k_B T} + \ln \left(\frac{n_v}{\bar{n}_v} \right) \right] \delta n_v dv \quad . \quad (159)$$

Da die Teilchendichten n_v als unabhängig angenommen werden, müssen die Koeffizienten der Variationen δn_v im Minimum der freien Energie jeweils einzeln verschwinden. Hierbei ist der Erhalt der Teilchenanzahl N_v jeweils durch einen Lagrange-Multiplikator μ_v sicherzustellen. Es ergeben sich somit die Minimalitätsbedingungen

$$v \Psi + \frac{\bar{\mu}_v}{k_B T} - \frac{\mu_v}{k_B T} + \ln \left(\frac{n_v}{\bar{n}_v} \right) = 0 \quad \text{und} \quad N_v - \int n_v dv = 0 \quad . \quad (160)$$

Daraus folgt mit dem Mittelwert $\langle e_v \rangle = \frac{1}{V} \int_V \exp(-v \Psi) dv$

$$\mu_v = \bar{\mu}_v - k_B T \ln \left(\langle e_v \rangle \frac{\bar{n}_v V}{N_v} \right) \quad (161)$$

und

$$n_v = \frac{N_v}{\langle e_v \rangle V} \exp(-v \Psi) \quad . \quad (162)$$

Sind die Gegenionen der Oberflächenladungen einwertig und positiv, zum Beispiel Protonen, und bleibt das Volumen und die Anzahl der ursprünglichen Teilchen gegenüber dem ungeladenen Zustand konstant, ändert sich bei geladenen Membranen nur die Gesamtanzahl der einwertigen Ionen. Es gilt dann $N_v = \bar{N}_v = \bar{n}_v V$ für $v \neq 1$ und

$$N_1 = \bar{N}_1 + N_1^* = \bar{n}_1 V (1 + \tau) \quad , \quad \text{wobei} \quad \tau = \frac{N_1^*}{\bar{N}_1} \quad (163)$$

das Verhältnis der Anzahl $N_1^* = \frac{1}{e} \int_{\partial V} \sigma ds$ der sich in Lösung befindlichen einwertigen Gegenionen zur Anzahl \bar{N}_1 der ebenfalls einwertigen Salzionen bezeichnet. Damit folgt aus (161)

$$\mu_v = \bar{\mu}_v - k_B T \ln \langle e_v \rangle \quad , \quad \mu_1 = \bar{\mu}_1 - k_B T \ln \frac{\langle e_1 \rangle}{1 + \tau} \quad (164)$$

und aus (162)

$$n_v = \frac{\bar{n}_v}{\langle e_v \rangle} \exp(-v \Psi) \quad , \quad n_1 = \frac{\bar{n}_1 (1 + \tau)}{\langle e_1 \rangle} \exp(-\Psi) \quad . \quad (165)$$

Die Verteilung der Teilchendichten n_v stimmt für $v \neq 1$ mit dem Ergebnis von Deserno et al. [42] überein. Jedoch wird in [42] die Erhaltung der Anzahl der Gegenionen nicht berücksichtigt. Von den Autoren wird ferner ein anderer Ausdruck für die freie Energie verwendet, bei der der

Term $\left[\frac{\bar{\mu}_v}{k_B T} - 1 \right]$ in (154) entfällt.

Im Folgenden wird vorausgesetzt, dass die Doppelschicht zwischen zwei konzentrischen Zylinder- oder Kugelflächen eingeschlossen ist, und das elektrostatische Potenzial und dessen Gradient auf einer der beiden Flächen verschwinden. Der Radius dieser ungeladenen Fläche wird mit \bar{R} , der der geladenen Fläche mit R bezeichnet. Weiterhin soll statt von einem konstanten Volumen V und konstanten Teilchenanzahlen N_v von einem konstanten Druck $p = k_B T \sum_{v=-M}^M \bar{n}_v$ an der ungeladenen Fläche sowie einer Erhaltung der chemischen Potentiale $\mu_v = \bar{\mu}_v$ ausgegangen werden. Entsprechend ist zur Legendre-Transformierten

$$\begin{aligned} F_e &= F_{DL} + pV - \sum_{v=-M}^M \mu_v N_v \quad , \\ \frac{F_e}{k_B T} &= -\frac{A}{2e} \Psi_0 \sigma \pm \frac{A}{R^D} \sum_{v=-M}^M \int_R^{\bar{R}} \left[\bar{n}_v - n_v \left(1 + \frac{v\Psi}{2} \right) \right] r^D dr \end{aligned} \quad (166)$$

zu wechseln, wobei in (154) für $\frac{1}{2} \nabla \Psi \cdot \nabla \Psi$ die in (156) eingeführte Identität verwendet wurde. Mit A wird die Größe der geladenen Fläche und mit Ψ_0 deren elektrostatisches Potenzial bezeichnet. Weiterhin ist für zylindrische Geometrie $D = 1$ und für sphärische Geometrie $D = 2$ zu setzen. Das positive Vorzeichen vor dem Integral bezieht sich auf den Fall einer geladenen inneren Fläche (positive Krümmung, $R < \bar{R}$) und das negative Vorzeichen auf den Fall einer geladenen äußeren Fläche (negative Krümmung, $R > \bar{R}$).

Wird der Anteil der ionisierbaren amphiphilen Moleküle in einer zweikomponentigen Membran mit ϕ , der Dissoziationsgrad dieser Moleküle mit λ und die molekulare Fläche in Höhe der Ladungen mit a bezeichnet, gilt für die Ladungsdichte der Membran

$$\sigma = -\frac{\lambda \phi e}{a} \quad . \quad (167)$$

Die elektrostatische freie Energie pro Membranmolekül $f_e = \frac{F_e}{N}$ ergibt sich damit aus (166) zu

$$\frac{f_e}{k_B T} = -\frac{\lambda \phi}{2} \Psi_0 \pm \frac{a}{R^D} \sum_{v=1}^M \bar{n}_v \int_R^{\bar{R}} \left[2 + v \Psi \sinh(v\Psi) - 2 \cosh(v\Psi) \right] r^D dr \quad . \quad (168)$$

Der Betrag des reduzierten elektrostatischen Potentials $\Psi(r)$ verringert sich mit zunehmendem Abstand von der geladenen Fläche. Dabei wird ein so starker Abfall des Potentials vorausgesetzt, dass es möglich ist, den Radius \bar{R} so groß bzw. so klein zu wählen, dass der Integrand in (168) für $r > \bar{R}$ bzw. $r < \bar{R}$ vernachlässigbar und das Integral damit von der konkreten Wahl für \bar{R} unabhängig ist.

Bei konstanten chemischen Potenzialen und konstantem Druck sind die Teilchendichten durch die Boltzmann-Verteilung $n_v = \bar{n}_v \exp(-v\Psi)$ gegeben. Werden diese Dichten in die

Poisson-Gleichung (153) eingesetzt, ergibt sich die Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\Delta \Psi = \left(\frac{d^2 \Psi}{dr^2} \right) + \frac{D}{r} \left(\frac{d\Psi}{dr} \right) = 8 \pi l_B \sum_{v=1}^M v \bar{n}_v \sinh(v\Psi) \quad , \quad (169)$$

mit der das elektrostatische Potenzial zu bestimmen ist. Die Poisson-Boltzmann-Gleichung wird mit Hilfe des Newton-Raphson-Verfahrens [138] für $\Psi(r)$ numerisch gelöst. Anschließend wird mit der so erhaltenen diskretisierten Lösung die molekulare freie Energie (168) ebenfalls numerisch berechnet.

Die isotherme freie Energie F_e in (166) hat bei einer festen Membranfläche und einer konstanten Anzahl von Membranmolekülen das Differenzial

$$\delta F_e = \int_{\partial V} \Phi \delta \sigma \, ds + V \delta p - \sum_{v=-M}^M N_v \delta \mu_v \quad . \quad (170)$$

Wird dies bei konstantem Druck und konstanten chemischen Potenzialen nach σ integriert, ergibt sich der virtuelle Debye-Hückel-Ladevorgang (114) für die elektrostatische freie Energie. Soll statt der Ladungsdichte das Oberflächenpotenzial als Variable verwendet werden, ist zum Potenzial $\tilde{F}_e = F_e - \int \Phi \sigma \, ds$ zu wechseln. Das Differenzial dieses Potenzials ist bei konstantem Druck und konstanten chemischen Potenzialen durch $\delta \tilde{F}_e = - \int \sigma \delta \Phi \, ds$ gegeben. Dies führt bei Integration nach Φ ebenfalls auf einen virtuellen Ladungsprozess. Damit gilt $\int_{\partial V} \Phi \sigma \, ds = \int_{\partial V} \left(\int_0^\sigma \Phi \, d\tilde{\sigma} + \int_0^\Phi \sigma \, d\tilde{\Phi} \right) \, ds$.

E.2 Die chemische freie Energie

Ähnlich wie der Debye-Hückel-Ladevorgang (114) für die elektrostatische freie Energie lässt sich auch die virtuelle Dissoziationreaktion für den chemischen Anteil (125) der freien Energie herleiten. Dazu ist es zunächst ausreichend, eine einkomponentige Membran zu betrachten. Die molekulare isotherme freie Energie der Membran ist bei konstantem Druck und konstantem chemischen Potenzial der Protonen durch

$$\begin{aligned} \frac{f^\lambda}{k_B T} &= (1 - \lambda) \left[\frac{\bar{\mu}_{AH}}{k_B T} - 1 + \ln \left(\frac{n_{AH}}{\bar{n}_{AH}} \right) \right] + \lambda \left[\frac{\bar{\mu}_A}{k_B T} - 1 + \ln \left(\frac{n_A}{\bar{n}_A} \right) \right] \\ &= \frac{f^0}{k_B T} + \lambda \left(\frac{\mu_A^0}{k_B T} - \frac{\mu_{AH}^0}{k_B T} \right) + (1 - \lambda) \ln(1 - \lambda) + \lambda \ln \lambda \end{aligned} \quad (171)$$

gegeben. Wird hierin die Differenz der Standardpotenziale $\mu_A^0 - \mu_{AH}^0$ entsprechend dem Massenwirkungsgesetz durch $-\ln \left(\frac{K}{\bar{n}_1} \right)$ ersetzt, ergibt sich für den chemischen Anteil $f_m = f^\lambda - f^0$ der molekularen freie Energie

$$\frac{f_m}{k_B T} = \lambda \ln \left(\frac{\bar{n}_1}{K} \right) + (1 - \lambda) \ln(1 - \lambda) + \lambda \ln \lambda \quad . \quad (172)$$

Die Dissoziationskonstante $K_2 = \frac{K}{\bar{n}_1}$ kann dabei als Gleichgewichtskonstante der membran-internen Reaktion $AH \rightleftharpoons A$ verstanden werden, wobei A als angeregter Zustand von AH aufgefasst und das freiwerdende Proton sofort der Lösungsmittelphase zugerechnet wird. Für zweikomponentige Membranen ist das Ergebnis in (172) noch mit dem Molenbruch ϕ der ionisierbaren Molekülarart zu multiplizieren. Es entspricht dann dem Integral in (125).

E.3 Die Entwicklungskoeffizienten der elektrostatischen freien Energie für einwertige Salzlösungen

In diesem Abschnitt wird die explizite Form der Koeffizienten ψ_v des Oberflächenpotenzials (113) hergeleitet und die Integrale I_v aus (117) berechnet. Hieraus lassen sich die Entwicklungskoeffizienten (7) des elektrostatischen Anteils der molekularen freien Energie gewinnen. Der erste Teil der Herleitung folgt der Arbeit von Lekkerkerker [109], fasst jedoch die Lösungen für zylindrische und sphärische Geometrie zusammen und verwendet positive Gegenionen. Die Darstellung bezieht sich dabei entsprechend Abschnitt 6.1.4 ausschließlich auf Monoschichten.

Der erste Schritt bei der Berechnung der elektrostatischen freien Energie besteht darin, die Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\Delta \Psi = \left(\frac{d^2 \Psi}{dr^2} \right) + \frac{D}{r} \left(\frac{d\Psi}{dr} \right) = \kappa^2 \sinh \Psi \quad (173)$$

mit $\kappa = \frac{1}{l_D} = \sqrt{8 \pi l_B \bar{n}_1}$ für zylindrische ($D = 1$) und sphärische ($D = 2$) Symmetrien zu lösen. Hierzu wird das reduzierte Potenzial

$$\Psi = \Psi_{(0)} + \Psi_{(1)} \frac{c}{\kappa} + \Psi_{(2)} \frac{c^2}{\kappa^2} \quad (174)$$

bis in zweiter Ordnung entwickelt und in (173) die Koordinatentransformation $r = \frac{1}{c} \left(1 + \xi \frac{c}{\kappa} \right)$ eingeführt. Anschließend wird für $|\xi c| \ll \kappa$ die Krümmung durch $\frac{1}{r} = \kappa \left(\frac{c}{\kappa} - \xi \frac{c^2}{\kappa^2} \right)$ approximiert. Die aus einem Koeffizientenvergleich nach Potenzen von $\frac{c}{\kappa}$ resultierenden Teilgleichungen lassen sich für die Randbedingungen $\Psi_{(v)}(\xi \rightarrow \infty) = 0$, $v = (0, 1, 2)$, einmal integrieren

$$\begin{aligned}
\left(\frac{d\Psi_{(0)}}{d\xi} \right) &= -2 \sinh\left(\frac{1}{2}\Psi_{(0)}\right) \quad , \\
\left(\frac{d\Psi_{(1)}}{d\xi} \right) &= -\Psi_{(1)} \cosh\left(\frac{1}{2}\Psi_{(0)}\right) - 2D \tanh\left(\frac{1}{4}\Psi_{(0)}\right) \quad , \\
\left(\frac{d\Psi_{(2)}}{d\xi} \right) &= -\Psi_{(2)} \cosh\left(\frac{1}{2}\Psi_{(0)}\right) + 2D\xi \tanh\left(\frac{1}{4}\Psi_{(0)}\right) \\
&\quad - \frac{1}{4} \Psi_{(1)}^2 \sinh\left(\frac{1}{2}\Psi_{(0)}\right) - \frac{D \Psi_{(1)}}{\cosh\left(\frac{1}{2}\Psi_{(0)}\right) + 1} \\
&\quad + \frac{D^2 \left[\tanh^2\left(\frac{1}{4}\Psi_{(0)}\right) - \delta_{D2} 2 \ln\left(\cosh\left(\frac{1}{4}\Psi_{(0)}\right)\right) \right]}{\sinh\left(\frac{1}{2}\Psi_{(0)}\right)} \quad .
\end{aligned} \tag{175}$$

Hierbei bezeichnet in der letzten Zeile δ_{ij} das Kroneckersymbol. An der geladenen Oberfläche ($\xi = 0$) gilt

$$2p = \left(\frac{d\Psi}{d\xi} \right)_0 \quad \text{mit} \quad p = -\frac{e\sigma}{2\kappa\epsilon k_B T} = \frac{2\pi l_B}{\kappa} \frac{\lambda\phi}{a} \quad . \tag{176}$$

Aus einem Koeffizientenvergleich nach Potenzen von $\frac{c}{\kappa}$ ergeben sich aus (176) drei Bestimmungsgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten ψ_0 , ψ_1 und ψ_2 des Oberflächenpotenzials

$$\Psi_0 = \psi_0 + \psi_1 \frac{c}{\kappa} + \psi_2 \frac{c^2}{\kappa^2} \quad . \tag{177}$$

Wird hierbei

$$q = \sqrt{p^2 + 1} \tag{178}$$

gesetzt, folgt

$$\begin{aligned}
\psi_0 &= -2 \ln(p + q) \quad , \\
\psi_1 &= \frac{2Dp}{q(1+q)} \quad , \\
\psi_2 &= -\frac{D^2 p(1+2q)}{q^3(1+q)^2} + \frac{4\delta_{D2}}{p q} \ln\left(\frac{1+q}{2}\right) \quad .
\end{aligned} \tag{179}$$

Die Integrale I_v aus (117) ergeben sich dann zu

$$\begin{aligned}
I_0 &= 2 \left(1 - q + p \ln(p + q) \right) \quad , \\
I_1 &= -2D \ln\left(\frac{1+q}{2}\right) \quad , \\
I_2 &= -\frac{D^2(1-q)(2+q)}{2q(1+q)} - 2\delta_{D2} \operatorname{dilog}\left(-\frac{1-q}{1+q}\right) \quad ,
\end{aligned} \tag{180}$$

wobei $\text{dilog}(x) = \int_x^0 \frac{\ln(1-t)}{t} dt$ die dilogarithmische Funktion (Spence-Funktion) bezeichnet.

Bisher ist von einem konstanten Dissoziationsgrad λ der Kopfgruppen ausgegangen worden. Ändert sich jedoch der Dissoziationsgrad entsprechend Gleichung (120) als Funktion der Krümmung, muss λ in (180) durch $\hat{\lambda}$ aus (120) ersetzt und die Integrale I_0 und I_1 erneut nach Potenzen von $\frac{c}{\kappa}$ entwickelt werden. Hierzu sind entsprechend (124) die folgenden Ableitungen erforderlich

$$\begin{aligned} I_{0\lambda} &= 2 \ln(p+q) \left(\frac{p}{\lambda}\right) , \\ I_{0\lambda\lambda} &= \frac{2}{q} \left(\frac{p}{\lambda}\right)^2 , \\ I_{1\lambda} &= -\frac{2Dp}{(1+q)q} \left(\frac{p}{\lambda}\right) , \end{aligned} \tag{181}$$

wobei, analog zur Notation in (7), die Subskripte die Ableitungen nach λ indizieren. Für die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten λ_v in (120) ist ein entsprechendes Vorgehen auch für die Koeffizienten ψ_v des Oberflächenpotenzials notwendig (121). Hier ergibt sich

$$\begin{aligned} \psi_{0\lambda} &= -\frac{2}{q} \left(\frac{p}{\lambda}\right) , \\ \psi_{0\lambda\lambda} &= \frac{2p}{q^3} \left(\frac{p}{\lambda}\right)^2 , \\ \psi_{1\lambda} &= \frac{2D(1+q-q^2)}{(1+q)q^3} \left(\frac{p}{\lambda}\right) . \end{aligned} \tag{182}$$

Damit sind alle Informationen vorhanden, um die Entwicklungskoeffizienten (7) der molekularen elektrostatischen und chemischen freien Energie zu berechnen. Durch Addition ergeben sich hieraus die Entwicklungskoeffizienten der elektrochemischen freie Energie in (131).

Liste der wichtigsten Symbole

a	molekulare Fläche in der beschreibenden Fläche, $a = a^E$ bei Bischichten
a_c	Ableitung von a nach $c = c_1$
a_0	molekulare Fläche der planaren Membran
$a(x, a, \mathbf{c})$	molekulare Fläche in einer parallelverschobenen Fläche am Ort x
\hat{a}	molekulare Fläche der internen Monoschicht bei Bischichten, $\hat{a} = a^I$
A	Gesamtfläche in der beschreibenden Fläche
b	effektive Länge der Kohlenwasserstoffketten (Kapitel 5)
B	gemeinsamer Repulsionsparameter der Kopfgruppen und Kohlenwasserstoffketten (Kapitel 4)
B	Repulsionsparameter nur der Kopfgruppen, wenn für den Kettenanteil der freien Energie die Kettenstatistik eingesetzt wird; dann in der Form $B^2 \varepsilon$ angegeben, da ε keine eigenständige Bedeutung mehr zukommt (Kapitel 5, 6 und 7)
c_i	i -te Hauptkrümmung in der beschreibenden Fläche, $i = 1, 2$
\mathbf{c}	Vektor der Hauptkrümmungen (beschreibende Fläche)
c_0	Spontankrümmung bei Zylinderkrümmungen (beschreibende Fläche)
\hat{c}_0	Spontankrümmung bei Kugelkrümmungen (beschreibende Fläche)
$c_i(x, \mathbf{c})$	i -te Hauptkrümmung in einer parallelverschobenen Fläche am Ort x , $i = 1, 2$
d	Abstand zwischen zwei beschreibenden Flächen (Kapitel 2)
d	Abstand zwischen der Öl-Wasser-Grenzfläche und den effektiven Kopfgruppen- und Kettenwechselwirkungsflächen (Kapitel 4)
d_τ	Ableitung von d nach τ für $\tau = a, \phi$ oder $c = c_1$
d_γ	Abstand zwischen neutraler und beschreibender Fläche bei konstanter Oberflächenspannung
d_μ	Abstand zwischen neutraler und beschreibender Fläche bei konstanten chemischen Potenzialen
e_b	Biegeenergie
e	Elementarladung
E	Superskript zur Kennzeichnung der Zugehörigkeit zur externen Monoschicht einer Bischicht
ε	Gewichtungsfaktor für das Kräfteverhältnis zwischen Kopfgruppen und Kohlenwasserstoffketten (Kapitel 4)
$\epsilon(\zeta)$	interne trans-gauche Energie einer Kettenkonformation ζ (Kapitel 5)
f	molekulare freie Energie
f_τ	Ableitung von f nach τ für $\tau = a, \hat{a}, \phi$ oder $c = c_1$

$f_{\tau v}$	Ableitung von f nach τ und v für $\tau, v = a, \hat{a}, \phi$ oder $c = c_1$
\bar{f}_{cc}	Koeffizient der Gaußschen Krümmung für f
F	gesamte freie Energie
γ	Oberflächenspannung
$\tilde{\gamma}$	effektive Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser, $\tilde{\gamma} = 0.12 \frac{k_B T}{\text{\AA}^2}$ bei Raumtemperatur (25°C)
g	molekulare Gibbsche freie Energie, molekulare freie Enthalpie
I	Superskript zur Kennzeichnung der Zugehörigkeit zur internen Monoschicht einer Bischicht
k_0	Biegemodul erster Ordnung für zylindrische Krümmungen
k	Biegemodul zweiter Ordnung für zylindrische Krümmungen (allgemein)
k_γ	Biegemodul k bei konstanter Oberflächenspannung
k_μ	Biegemodul k bei konstanten chemischen Potenzialen
k_d	Biegemodul k bei konstantem Abstand d zwischen den Wechselwirkungsflächen
k_{v_d}	Biegemodul k bei konstantem Volumen v_d zwischen den Wechselwirkungsflächen
\bar{k}	Biegemodul zweiter Ordnung für Sattelkrümmungen, Gaußscher Modul
\hat{k}	Biegemodul zweiter Ordnung für Kugelkrümmungen
\tilde{k}	Biegemodul zweiter Ordnung für Kugelkrümmungen bei einer Entwicklung um einen vorgekrümmten Zustand (Abschnitt 4.3)
\tilde{k}_v	Biegemodul zweiter Ordnung für Zylinderkrümmungen bei einer Entwicklung um einen vorgekrümmten Zustand und konstantem Zylindervolumen (Abschnitt 4.4)
\tilde{k}_p	Biegemodul zweiter Ordnung für Zylinderkrümmungen bei einer Entwicklung um einen vorgekrümmten Zustand und konstantem Druckunterschied (Abschnitt 4.4)
\tilde{k}_{e2}	Biegemodul zweiter Ordnung für ellipsoidale Moden geschlossener Membranen entlang der Eigenrichtung der Hessematrix mit dem kleineren Eigenwert (Abschnitt 4.5 und 4.6)
\tilde{k}_v	Biegemodul zweiter Ordnung für ellipsoidale Moden geschlossener Membranen bei konstantem Ellipsoidvolumen (Abschnitt 4.5 und 4.6)
\tilde{k}_v^b	Biegemodul \tilde{k}_v für ellipsoidale Moden in biegeelastischer Näherung (Abschnitt 4.5 und 4.6)
$k_B T$	Boltzmann-Konstante \times Temperatur = $4.14 \cdot 10^{-21} J$ bei Raumtemperatur (25°C)
K	Dissoziationskonstante der Kopfgruppen
κ	inverse Debye-Länge einwertiger Salzionen (Abschnitt 6.1 und 7.1)
\mathcal{K}_i	Biegemoment der i -ten Hauptkrümmung, $i = 1, 2$ (beschreibende Fläche)
\mathcal{K}	Vektor der Biegemomente (beschreibende Fläche)

l_B	Bjerrum-Länge
l_D	Debye-Länge einwertiger Salzionen (Abschnitt 6.1 und 7.1)
l_{Di}	Debye-Länge i -wertiger Salzionen, $i = 1, 2$, (Abschnitt 6.2 und 7.2)
λ	Dissoziationsgrad der Kopfgruppen
$\hat{\lambda}_i$	Entwicklungskoeffizienten von λ bei einer konstanten Dissoziationskonstanten K , $i = 1, 2$
μ_i	chemisches Potenzial der i -ten Molekülart, $i = 1, 2$
$\boldsymbol{\mu}$	Vektor der chemischen Potenziale
n	molekulare Flächendichte der ersten Molekülart, bei Bilschichten $n = n^E$
\bar{n}	molekulare Flächendichte der zweiten Molekülart (Kapitel 2)
\bar{n}	Konzentration der einwertigen Salzionen in Abwesenheit geladener Oberflächen (Abschnitt 6.1)
\bar{n}_i	Konzentration der i -wertigen Salzionen in Abwesenheit geladener Oberflächen, $i = 1, 2$, (Abschnitt 6.2)
n_c	Ableitung von n nach $c = c_1$
\bar{n}_c	Ableitung von \bar{n} nach $c = c_1$ (Kapitel 2)
\hat{n}	molekulare Flächendichte der ersten Molekülart der internen Monoschicht bei Bilschichten, $\hat{n} = n^I$
N	Gesamt-molekülanzahl
N_i	Anzahl der Moleküle der i -ten Molekülart, $i = 1, 2$
\mathbf{N}	Vektor der Molekülanzahl
ν	molekulares Volumen
ν_c	Volumen einer Kohlenwasserstoffkette
p	Druck (Kapitel 3 und 4)
p	Parameter der elektrischen Ladung, $p \sim \frac{l_D \lambda \phi}{a}$ (Kapitel 6)
p_l	der mit der Längenausdehnung eines Zylinders verbundene Druck (Kapitel 4)
Δp	Differenz zwischen externem und internem Druck
$P(\zeta)$	Wahrscheinlichkeit einer Kettenkonformation ζ (Kapitel 5)
$\pi(x)$	Lagrange-Multiplikator zur Flächenerhaltung, lateraler Druck (Kapitel 5)
$\pi_{ }$	lateraler Druck (Kapitel 3)
π_{\perp}	vertikaler Druck (Kapitel 3)
$\Delta \pi$	Differenz zwischen lateralem und vertikalem Druck (Kapitel 3)
$q(x, \mathbf{c})$	Quotient der Flächen $a(x, a, \mathbf{c})$ und a (Kapitel 2)
q	Parameter der elektrischen Ladung, $q = \sqrt{p+1}$, (Kapitel 6)
ϕ	Molenbruch der zweiten Molekülart, Zusammensetzung

$\phi(x, \zeta) dx$	das von den Kohlenwasserstoffketten in einer dünnen Schicht der Dicke dx beanspruchte Volumen (Kapitel 5)
φ	Flächendichte des großkanonischen Potentials
Φ	elektrostatisches Potenzial
ρ	Flächendichte der freien Energie, $\rho = \frac{f}{a}$
ρ_τ	Ableitung von ρ nach τ für $\tau = n, \bar{n}, \hat{n}$ oder $c = c_1$
$\rho_{\tau v}$	Ableitung von ρ nach τ und v für $\tau, v = n, \bar{n}, \hat{n}$ oder $c = c_1$
ϱ	Skalierungsfaktor für den Repulsionsparameter B der zweiten Molekülart
$\bar{\rho}_{cc}$	Koeffizient der Gaußsschen Krümmung für ρ
u	Wechselwirkungsparameter für die Abhängigkeit der Kopfgruppenrepulsion von der Zusammensetzung ϕ
v_d	molekulares Volumen zwischen den effektiven Wechselwirkungsflächen bei x_i, x_h und x_c
\bar{x}	Ort der beschreibenden Fläche
x_i, x_h, x_c	Orte der effektiven Wechselwirkungsflächen der Öl-Wasser-Grenzschicht, der Kopfgruppen und der Kohlenwasserstoffketten
χ	molekulare Verteilungsfunktion bei Bishichten
ψ_i	Entwicklungskoeffizienten des elektrostatischen Potentials Ψ bei konstantem Dissoziationsgrad λ , $i = 0, 1, 2$
$\hat{\psi}_i$	Entwicklungskoeffizienten des elektrostatischen Potentials Ψ bei einer konstanten Dissoziationskonstanten K , $i = 0, 1, 2$
Ψ	dimensionsloses elektrostatisches Potenzial

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeit erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorliegenden Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 1. April 2002

(Martin Hoffmann)

Lebenslauf

- 19.12.1961 geboren in Gronau in Westfalen
- 1968 - 1972 Luisen-Grundschule Gronau
- 1972 - 1978 Werner-von-Siemens-Gymnasium Gronau
- 1978 - 1980 Städtisches Gymnasium Ochtrup
- 1980 Landwirtschaftliche Lehre, Unna
- 1980 Operation eines Hüfttumors, Nürnberg
- 1981 - 1982 Rekonvaleszenz, Gronau
- 1982 - 1985 Sport-, Gymnastik- und Krankengymnastikschule Waldenburg
- 1985 - 1986 Anerkennungspraktikum Krankengymnastik, Universitätsklinik Tübingen
- 1985 - 1988 Abendgymnasium Reutlingen
- 1988 - 1990 Grundstudium Physik und Mathematik, Universität Heidelberg
- 1990 - 1995 Hauptstudium Physik, Universität Oldenburg
- Studienarbeit:
„Chaos beim parametrisch angeregten schweren symmetrischen Kreisel “.
- Diplomarbeit:
„Zeitreihenvorhersage und Steuerung autonomer Wind-Diesel-Systeme mit neuronalen Netzwerken “.
- Anschließend Projekte in der Medizinischen Akustik und Umweltphysik.
- 02.1996 - 12.1999 Institut für Biochemie und Biophysik, Sonderforschungsbereich 197
„Bio- und Modellmembranen“ (DFG-gefördert), Universität Jena
Promotionsarbeit:
„Thermodynamik amphiphiler Membranen unter Verwendung molekularer Modelle“.
- 04.2000 - 03.2001 Fachbereich Medizintechnik, Fachhochschule Jena
DFG-Projekt:
„Adaptive modellgestützte Steuerung von Zellkulturprozessen“.
- Seit 10.2001 Angewandte Mikrobiologie, Hans-Knöll-Institut Jena und
Jenaer Centrum für Bioinformatik (BMBF-gefördert)
Verbundprojekt:
„Vorhersage und Analyse komplexer molekularbiologischer Wechselwirkungen von genregulatorischen Netzwerken in menschlichen Zellen“.

Jena, den 1. April 2002

(Martin Hoffmann)

Publikationen

Publikationen im Rahmen der Promotion

Artikel:

Martin Hoffmann, Thermodynamics of membrane elasticity - A molecular level approach to one- and two-component fluid amphiphilic membranes, Part 1: Theory,
(in Vorbereitung)

Martin Hoffmann, Thermodynamics of membrane elasticity - A molecular level approach to one- and two-component fluid amphiphilic membranes, Part 2: Results,
(in Vorbereitung)

Martin Hoffmann and Sylvio May, The bending elastic moduli of charged amphiphilic membranes - influence of thermodynamic assumptions and the effect of mono- and divalent salts,
(in Vorbereitung)

Vorträge:

01.- 11.10.1996	Heraeus Workshop über komplexe Oberflächen, Potsdam (BE)
06.- 12.07.1997	IACIS'97, Sofia/Bulgarien (BE)
20.- 22.11.1997	Jahrestagung SFB 197, Erlbach (BE/LP)
20.01.1998	Prof. W. Vogelsberger, Physikalische Chemie, Universität Jena (BE)
20.01.1998	Prof. W. Helfrich, Theoretische Physik, Freie Universität Berlin (BE)
09.06.1998	Prof. K. Arnold, Medizinische Physik, Universität Leipzig (BE)
13.- 16.09.1998	Self-Assembly of Amphiphilic Systems, Dresden (LP)
04.- 06.11.1999	Jahrestagung SFB 197, Jena (BE/LP)
15.12.1999	Prof. H.-J. Mögel, Physikalische Chemie, TU-Freiberg (BE)

Konferenzbeiträge:

11.- 18.05.1997	13. School of Biophysics, Ladek Zdroj/Polen (BE)
-----------------	--

Poster:

02.- 06.09.1996	ECIS'96, Turku/Finnland (BE)
18.- 21.09.1996	DGBiophysik Jahrestagung, Leipzig (BE)
11.- 18.05.1997	13. School of Biophysics, Ladek Zdroj/Polen (BE)

14.- 19.09.1997	ECIS '98, Lunteren/Niederlande (BE,LP)
13.- 16.09.1998	Self-Assembly of Amphiphilic Systems, Dresden (BE)
16.- 19.03.1998	Domain Organization in Membranes, Jerusalem/Israel (LP)
03.- 08.05.1998	Gordon Conference on Complex Fluids, Barga/Italien, (BE/LP)
24.- 26.10.1998	Proteins at Soft Surfaces, München (LP)
08.- 10.04.1999	BioMembranForum'99, Jena (LP)
22.- 25.10.1999	Claude Itzykson Meeting, Saclay/Frankreich (BE)

Lehre

10.1996 - 02.1998	Organisation von drei Seminarreihen über „Strukturbildung in amphiphilen Systemen“, Schirmherr: Dr. habil. A. Köhler, Universität Jena
-------------------	--

Teilnahmen

03.- 14.03.1997	Dynamics and Structure Formation in Condensed Matter, FZ Jülich
03.- 05.10.1997	Monte-Carlo Approach to Biopolymers and Protein Folding, FZ Jülich

Abkürzungen der Titel:

BE	The bending elastic moduli of charged amphiphilic membranes - changes in ionization during bending, Martin Hoffmann and Sylvio May
LP	Lipid-mediated protein-protein interactions - results from a detailed mean-field model, Martin Hoffmann and Sylvio May

Anmerkungen zu LP:

In dem Simulationsprojekt zur Lipid-vermittelten Protein-Protein Wechselwirkung wurde die Membran durch dynamisch triangulierte Fläche repräsentiert. Für die freie Energie wurde ein molekulares Modell verwendet, das ähnlich wie in Abschnitt 4.1, geometrisch konzipiert war. Dabei sind die molekularen Flächen in verschiedenen Höhen als Wigner-Seitz-Zellen berechnet worden. Für die dynamische Simulation wurden Monte Carlo-, Molekulardynamik- und Smoluchowski-Techniken eingesetzt. Die Triangulation von 2-dimensionalen Flächen (Membranen) im 3-dimensionalen Raum ist in der Literatur weit verbreitet. Dennoch hat sie sich in diesem Fall als problematisch erwiesen, da die Bedingung für die dynamische Umtriangulierung (Flip-Bedingung der Kanten) nur im 2-Dimensionalen wohldefiniert ist. Daher konnten bestimmte Simulationsschritte wegen einer sonst erfolgenden Rückfaltung der Fläche auf sich

selbst nicht durchgeführt werden. Weiterhin haben sich durch scharfe Flächenfaltungen unphysikalisch große Energiegradienten ergeben. Aus diesen Gründen konnte das Projekt nicht sinnvoll weitergeführt werden. Ein neu vorgeschlagener Ansatz mit einer kontinuierlichen Flächenrepräsentation unter Verwendung von Radial-Basis-Funktionen konnte im Rahmen der Dissertation aus Zeitgründen nicht mehr angegangen werden.

Publikationen im Rahmen anderer Projekte

Artikel:

B. Frahm, P. Lane, H. Atzert, A. Munack, M. Hoffmann, V.C. Hass and R. Pörtner, Adaptive, Model-Based Control by the Open-Loop-Feedback-Optimal (OLFO) Controller for the Effective Fed-Batch Cultivation of Hybridoma Cells, Biotechnology Progress, 18:1095-1103, 2002.

Vorträge:

22.- 24.07.1994	DEWEK'94, Wilhelmshaven (WN)
13.- 15.03.2001	19. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Leipzig (MH)

Konferenzbeiträge:

20.- 23.09.1994	EUFIT'94, Aachen, Vortrag: J. Hausmann (WN)
10.- 14.10.1994	EWEK'94, Thessaloniki/Griechenland (WN), Vortrag: T. Degner
03.- 06.03.1997	DAGA'97, Progress in Acoustics, Kiel, Vortrag: Stefan Uppenkamp (SO)
24.- 27.06.2001	IFAC-CAB8, Quebec/Canada (MH)

Poster:

09.- 11.10.2000	10. Heiligenstädter Kolloquium, Heilbad Heiligenstadt (MH)
19.10.2000	Tag der Forschung, Fachhochschule Jena (MH)
13.- 15.03.2001	19. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Leipzig (MH)
24.- 27.06.2001	IFAC-CAB8, Quebec/Canada (MH)
17.- 18.01.2002	DECHEMA-Statusseminar Chiptechnologien, Frankfurt (GE)

Lehre

10.2000 - 02.2001	Vorlesung/Übung (2 SWS) „Modellierung und Simulation“, Schirmherr: Prof. V. C. Hass, Fachhochschule Jena
-------------------	---

Teilnahmen:

14.- 17.06.1992	International Symposium on Chaotic Dynamical Systems, Woudschoten/Niederlande
28.- 29.10.1993	Workshop on Wind-Diesel Systems, DEWI, Wilhelmshaven
18.- 19.02.2002	Bioinformatics for Proteomics, Workshop, FZ Caesar, Bonn

Abkürzungen der Titel:

WN	Short term prediction of wind speed and power output of a wind turbine using neural networks, M. Hoffmann, J. Hausmann, T. Degner, H.-G. Beyer and P. Rujan
SO	Interactions of spontaneous otoacoustic emissions, S. Uppenkamp and M. Hoffmann
MH	Survey of different mathematical models with respect to their applicability to adaptive process control of hybridoma cell cultures, M. Hoffmann, V.C. Hass, B. Frahm, J.-O. Schwabe, R. Pörtner, P. Lane, A. Munack
GE	Tissue samples or microdissected cells for the analysis of gene expression: Theoretical considerations, S. Wölfl, T. Kroll, M. Hoffmann, R. Kinne, J. Sängler, L. Odyvanova, J. H. Clement

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Dr. Sylvio May für die Einführung in das Forschungsgebiet und viele engagierte und anregende Diskussionen danken, die er auch während seines zweijährigen Auslandsaufenthaltes in Israel und den USA fortgesetzt hat.

Weiterhin bin ich Herrn Prof. Gerhard Kluge zu Dank verpflichtet, der bei Problemen immer zu einem Gespräch bereit war. Diese Gespräche haben mich spätestens im Verlauf der nächsten Tage gedanklich immer einen Schritt weitergebracht.

Herrn Dr. habil. Adelhard Köhler habe ich für die Unterstützung im Rahmen des Teilprojektes B6 des Sonderforschungsbereiches 197 „Bio- und Modellmembranen“ und Herrn Dr. habil. Peter Schiller für viele Gespräche und Hinweise zu danken.

Einige wichtige Literaturhinweise haben Prof. Helmut Möhwald, Prof. Gregor Cevc, Prof. Wolfgang Helfrich, Prof. Udo Seifert, PD Dr. Michael Gradielski und Dr. Frank Richter beigesteuert. Ich möchte mich besonders bei Herrn Prof. Helfrich bedanken, der die Grundlagen für diese Arbeit gelegt hat. Auch bin ich ihm für eine Einladung zu einem Vortrag zu Dank verpflichtet. Herr PD Dr. Michael Gradielski hat mir frühzeitig einige seiner experimentellen Daten überlassen. Herr Dr. Frank Richter hat auf eine theoretische Vermutung hin unaufgefordert sofort ein kleines bestätigendes Experiment gemacht, was mich sehr verblüfft hat.

Herr Prof. Volker C. Hass und Herr Dr. habil. Reinhard Guthke gaben mir die Möglichkeit, die Dissertation neben der anspruchsvollen wissenschaftlichen Tätigkeit bei ihnen fertigzustellen.

An der Arbeit beteiligt waren auch meine Eltern, meine Geschwister, meine Freunde und Bekannten, die mich besonders in Krisenzeiten und trotz eines immer knapper werdenden Zeitbudgets freundschaftlich unterstützt haben.

Diese Arbeit wurde über den Sonderforschungsbereiches 197 „Bio- und Modellmembranen“ von der DFG finanziell gefördert.